CONSTITUANTS ORGANIQUES DE ROCHES SÉDIMENTAIRES

PAR

PIERRE ALBRECHT

STRASBOURG 1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0030

No d'ordre 553

THÈSE

PRÉSENTÉE

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR – ÈS – SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE ALBRECHT

INGÉNIEUR E.N.S.C.S.

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

CONSTITUANTS ORGANIQUES DE ROCHES SÉDIMENTAIRES

Soutenue le 20 Octobre 1969 devant la Commission d'Examen:

M.G. Millot	Président
M.J. Debyser	Membre du Jury
M.J. Lucas	Membre du Jury
M.G. Ourisson	Membre du Jury
M.R. Wolff	Membre du Jury

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université de Strasbourg - Faculté des Sciences.

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expériment.
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et phys.nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie Organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et phys.corpuscul.
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique Nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique Générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie

J.B. DONNET..... T.T.P. Chimie Physique
R. ARMBRUSTER..... T.T.P. Physique
A. ROCHE..... T.T.P. Physique du Globe
L. HIRTH..... T. Microbiologie
A. SIGOT..... P.S.C. Zoologie
A. FUCHS..... T. Mécanique rationnelle
A. GALLMANN..... T.T.P. Physique
P. MIALHE..... T.T.P. Physiologie animale
J.P. EBEL..... T. Chimie biologique
J. PARROD..... T.T.P. Chimie
R. WEY..... T.T.P. Chimie
Mme D. MAGNAC..... T.T.P. Physique
M. DAUNE..... P.S.C. Physique
J.P. ADLOFF..... T.T.P. Chimie nucléaire
D. BERNARD..... T.T.P. Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL..... T. Physique expérimentale
P. CHEVALLIER..... T. Physique
J. GREMILLARD..... T.T.P. Mécanique des Fluides
P. CARTIER..... T. Mathématiques
G. REEB..... T. Topologie
R. CHAUVIN..... T. Psychophysiologie
J. WUCHER..... P.S.C. Physique
Mme M. BRINI..... P.S.C. Chimie
R. BARO..... P.S.C. Physique
H. DURANTON..... P.S.C. Botanique
R. WEISS..... T.T.P. Chimie
P. FEDERLIN..... T.T.P. Chimie
J. LERAY..... P.S.C. Physique
J.P. SCHWING..... P.S.C. Chimie
M. SIESKIND..... P.S.C. Physique
G. MONSONEGO..... T. Physique Théorique
P. GABRIEL..... T.T.P. Mathématiques
C. WIPPLER..... T. Physicochimie des Hts Polymères Indust.
P.A. MEYER..... T.T.P. Mathématiques
G. WEILL ..... P.S.C. Physique
J.M. BLOCH..... T. Chimie
A. CLAUSS ..... P.S.C. Chimie
E. FOLLENIUS..... P.S.C. Zoologie
J. LUCAS..... P.S.C. Géologie
J.J. THIEBOLD..... P.S.C. Biologie animale

G. GLAESER..... T. Mathématiques
J.H. WEIL..... P.S.C. Chimie biologique
D. FOATA..... P.S.C. Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. PEROLD (Chimie) - J. SAMPSON (Mathématiques).

Maîtres de Conférences :

H. DANAN..... Physique
Mme WINTER Chr..... Physique
J.P. EBERHART..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J. STREITH..... Chimie
F. GAUTIER..... Physique propédeutique
G. SUTTER..... Physique électronique
J.M. LEHN..... Chimie
CI. ROBERT..... Physique
Fr. LACROUTE..... Biologie végétale
A. GIRARDIE..... Biologie animale
M. GOUNOT..... Botanique
J. DEHAND..... Chimie minérale
J. PRADINES..... Mathématiques
F. BECKER..... Physique mathématique
M. KAROUBI..... Mathématiques
A. MIGNOT..... Mathématiques appliquées
R. VOLTZ..... Physique Théorique
A. MICHARD..... Géologie
J.M. GIRAUD..... Mathématiques
Y. BOULANGER..... Chimie Biologique
D. DACUNHA-CASTELLE..... Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE..... Mathématiques
J.J. RIEHL..... Chimie
C. DELLACHERIE..... Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V.AVANISSIAN (Mathématiques) - J.APSIMON (Chimie) - R. CAIROLI (math.) - E.DADE (Mathématiques) - H.GOLDWHITE (Chimie) - G.LETTA (Mathématiques) - G.RINEHART (Mathématiques) - M.SZYMONA (Chimie biologique).

Secrétaire général de la Faculté : G. SAINT-PE.

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Je remercie Monsieur le Professeur OURISSON pour la formation qu'il m'a donnée et l'enthousiasme qu'il a su éveiller en moi au cours de l'accomplissement de ce travail.

Je suis heureux d'avoir pu bénéficier du climat scientifique et humain exceptionnel qui règne dans son laboratoire.

Un travail interdisciplinaire comme celui-ci a été réalisable grâce à une étroite collaboration avec l'Institut de Géologie de Strasbourg. Aussi me permettrai-je d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur MILLOT, Directeur de cet Institut. Je suis heureux de pouvoir remercier ici Monsieur le Professeur LUCAS pour la compétence de ses directives et ses chaleureux encouragements, ainsi que tous mes collègues géologues, en particulier Messieurs DUNOYER DE SEGONZAC et SITTLER.

Je tiens à remercier également:

- Monsieur le Professeur EGLINTON de l'Université de Bristol, Angleterre, pour le stage qu'il m'a permis d'effectuer dans son laboratoire.

- Mes collègues, Messieurs BRANDT et KNOCHE, pour les judicieux conseils dont ils m'ont fait bénéficier et tous mes camarades de laboratoire pour leur bonne volonté si souvent mise à contribution.

- Tous ceux dont la présence ou les compétences m'ont rendu service, en particulier Madame BLUMBERGER pour son aide efficace, Monsieur TELLER, pour la réalisation de spectres de masse, ainsi que Monsieur CREUTZ, pour sa collaboration technique.

- La Direction de la SEREPCA (Société de Recherche et d'Exploitation des Pétroles du Cameroun) pour ses échantillons de forage, ainsi que Monsieur PERRODON, Chef du Service Géologique Central de l'E.R.A.P., qui a permis qu'une partie de ce travail vienne prolonger celui qui a été effectué par Convention entre le B.R.P. et le Laboratoire de Géologie de Strasbourg.

- Monsieur WITZ, Roure-Bertrand, Grasse, pour la réalisation de spectres de masse .

- La Direction de la firme YTONG A.G., ainsi que Monsieur LOUIS, Institut Français du Pétrole, pour la fourniture d'échantillons; Messieurs VAN DER WEIDE et CONNAN, Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, pour les analyses effectuées et la fourniture d'échantillons.

Ce travail se place dans le cadre d'un programme d'étude de la matière organique contenue dans les roches sédimentaires. Il comprend cinq parties :

- Introduction, constituée par une revue des divers résultats et problèmes, destinée à placer cette thèse dans un contexte général.

- Méthode et partie expérimentale: une méthodologie particulière a du être mise au service de ces études, qui demandent un travail extrêmement minutieux, à cause des faibles quantités de matière organique souvent rencontrées.

- Etude de la matière organique contenue, à différents niveaux, dans une série sédimentaire épaisse et homogène (bassin de Douala, Cameroun). Le but de ce travail était d'obtenir des données plus précises sur l'influence des facteurs diagénétiques sur la transformation et la genèse de la matière organique soluble.

- Etude systématique de la matière organique contenue dans un schiste bitumineux peu évolué, le schiste eocène de Messel. Nous espérions ainsi reconnaître les transformations chimiques se faisant dans les premiers stades de la sédimentation.

- Etude des composés isoprénoïdes, leur origine, leur ditribution selon le milieu. La plus grande partie des résultats obtenus sur ces composés découle des études spécifiques faites sur les roches précédentes. Mais il est plus raisonnable de les rassembler dans un chapitre à part, car cela permet des comparaisons plus intéressantes.

INTRODUCTION

PROBLEMES GENERAUX

L'étude dë la matière organique contenue, sous forme disséminée, dans les roches sédimentaires a connu, ces dix à quinze dernières années, un essor tout à fait particulier. Cet essor est dû surtout à l'extraordinaire développement des méthodes analytiques, qui permettent actuellement de séparer et de caractériser des quantités de produits de l'ordre du microgramme, parfois moins.

On peut dire que les premières études géochimiques organiques sérieuses ont été l'oeuvre de TRASK et WU (1930) sur la matière organique des sédiments récents et surtout de TREIBS (1936) sur les dérivés de la chlorophylle et de l'hémine dans les pétroles et les roches sédimentaires. Ces études s'étaient surtout cristallisées autour de problèmes du pétrole, vu l'immense intérêt économique de celui-ci. Mais, plus récemment, bien d'autres questions ont pu être abordées. En fait, il semble qu'il faille voir actuellement trois orientations principales, qui seront tour à tour développées un peu plus longuement, afin de placer cette thèse dans un contexte plus général.

- Le problème de la genèse et de l'accumulation du pétrole avec toutes ses annexes. En effet, il s'agit d'arriver à une meilleure exploitation des gisements connus, d'une part, et d'en découvrir de nouveaux, souvent difficiles à trouver, d'autre part.

- Le problème de l'évolution des processus biologiques au cours des périodes géologiques, directement lié à l'apparition et au développement de la vie sur terre. Cela comprend l'étude de la matière organique contenue dans les roches très anciennes, la recherche de composés biologiques caractéristiques dans les sédiments et les fossiles, les expériences "d'atmosphère primitive" simulant les conditions ayant préludé à l'apparition de la vie sur terre.

- Le problème des échantillons extra-terrestres: l'étude de la matière organique dans les météorites. Cette étude revêt un intérêt considérable à l'époque des voyages spatiaux et de l'arrivée prochaine des échantillons de sol lunaire.

A côté de ces trois grandes orientations principales, la géochimie organique touche un certain nombre de domaines encore peu exploités actuellement, mais certainement d'un intérêt considérable pour l'avenir. L'étude des sols et l'océanographie sont sans doute les exemples les plus importants.

I. LE PETROLE : Origine et accumulation.

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures comprenant de un à une quarantaine d'atomes de carbone. Les types de molécules qui y prédominent sont des paraffines normales, ramifiées et cycliques (naphtènes) et des hydrocarbures aromatiques. D'autre part, le pétrole contient des quantités variables, faibles la plupart du temps, de composés oxygénés, azotés ou soufrés, ainsi que des traces de sels métalliques. Le Tableau I tiré d'un article de HUNT (1967), représente la composition d'un pétrole typique. Mais il faut garder présent à l'esprit, que les pétroles peuvent varier en composition dans des limites assez larges. C'est ainsi qu'on parle d'huile paraffinique, naphténique, naphténo-aromatique ou aromatique, selon la prédominance de l'un ou l'autre type de molécules.

Tableau I (d'après HUNT, 1967)

Fraction	Poids (%)	Type	Poids (%)
gasoline (C_4-C_{10})	31	paraffines	30
kérosène (C_{11}-C_{12})	10	naphtènes	49
gas oil (C_{13}-C_{20})	15	aromatiques	15
huile lubrifiante (C_{21}-C_{40})	20	hétérocycliques	6
résidu (C_{40})	24		
	100		100

1. Origine biologique du Pétrole :

On s'est longtemps posé la question de savoir si le pétrole était d'origine biologique ou non. TREIBS (1934,1936), par son étude des porphyrines contenues dans les huiles et les roches, était arrivé à des conclusions très intéressantes. Il avait démontré l'origine biologique d'une partie au moins du pétrole; comme les dérivés de la chlorophylle étaient dix fois plus importants que ceux de l'hémine, cette origine devait surtout être végétale. TREIBS avait d'autre part montré, par la présence de porphyrines acides, que les températures de formation du pétrole n'avaient sans doute jamais dépassé 200°C, température de décomposition de ces produits. Depuis les travaux de pionnier de TREIBS, bien d'autres preuves en faveur d'une origine biologique se sont accumulées:

- Un certain nombre de composés indiscutablement produits par des organismes vivants ont été identifiés dans le pétrole. Des composés, comme le pristane (Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane) et le phytane (Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane) provenant probablement de la réduction de la chaine latérale de la chlorophylle ont été isolés par DEAN et WHITEHEAD (1961) à partir d'un pétrole iranien et par BENDORAITIS et al. (1962) à partir d'un pétrole américain. Beaucoup de pétroles présentent une activité optique (LOUIS, 1968) certainement due à la présence de composés polycycliques saturés apparentés aux stérols et aux triterpènes de la matière vivante, comme l'ont montré les études par HILLS et WHITEHEAD (1966) sur les fractions optiquement actives d'un pétrole nigérian. BARTON et al. (1956) avaient déjà identifié une lactone triterpénique dans un pétrole du Koweit.

- L'analyse de MARTIN et al. (1963a) a mis en évidence un certain nombre d'huiles avec une légère prédominance des n-alcanes à nombre de carbone impair, caractéristique des hydrocarbures de plantes.

- L'étude des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ a conduit à des conclusions très intéressantes, dont une analyse a été faite par SILVERMAN (1964). Comme ces méthodes sont relativement peu connues au dehors du cercle des pétroliers, nous les présenterons rapidement. Les rapports $^{13}C/^{12}C$ des organismes vivants sont nettement plus faibles que ceux de leurs sources de carbone, comme le montre la figure 1. Cette différence est due au fait que les processus biochimiques, notamment la photosynthèse, utilisent sélectivement ^{12}C conduisant ainsi à des composés légèrement enrichis en ^{12}C par rapport à la source de carbone (effet isotopique).

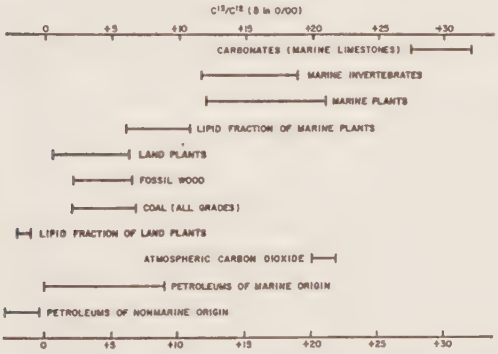


Figure 1
Valeurs des rapports $^{13}C/^{12}C$ (δ en ‰) d'un certain nombre d'échantillons naturels (d'après SILVERMAN, 1964).

Or, des analyses isotopiques faites sur plusieurs milliers d'échantillons pétroliers d'origines très diverses se placent toutes dans un intervalle étroit nettement plus élevé en ^{12}C que les carbonates sédimentaires. Ces contenus en ^{12}C élevés du pétrole peuvent être considérés comme preuve supplémentaire de l'origine biologique du pétrole.
Les valeurs des rapports isotopiques ont été obtenues par analyse au spectromètre de masse du gaz carbonique obtenu par combustion des échantillons. Elles sont exprimées en déviation pour mille d'un échantillon de référence.

$$\delta \text{ pour mille (‰)} = \frac{^{13}C/^{12}C \text{ échantillon} - ^{13}C/^{12}C \text{ référence}}{^{13}C/^{12}C \text{ référence}} \times 1000$$

La précision des mesures est de $\pm$ 0,1 ‰.

Deux remarques peuvent encore être faites à propos de la figure 1. Le fait que les organismes marins soient plus riches d'environ 10% en ^{13}C que les organismes terrestres, est généralement attribué à l'utilisation par les plantes marines des ions bicarbonates et carbonates dissous dans l'eau de mer pour la photosynthèse, alors que les plantes terrestres utilisent le CO_2 de l'air. Le pétrole est en général plus riche en ^{12}C que les organismes dont il est censé dériver. Ceci peut être expliqué, d'une part, par une sélection dans le processus de formation et d'accumulation, d'autre part, par une contribution sélective de la fraction lipidique, plus riche en ^{12}C que le reste de la plante, aux hydrocarbures du pétrole. Cette seconde hypothèse paraît la plus vraisemblable. En effet, les lipides sont les composés les plus stables de la plante; ils contiennent des hydrocarbures assez proches de ceux du pétrole, et ils peuvent être convertis en hydrocarbures typiques du pétrole, par exemple par effet catalytique des argiles.

- Il y a enfin les grandes quantités de matière organique trouvées dans les roches sédimentaires. Cette matière organique est en général d'origine biologique et ressemble fortement à celle du pétrole, dont 99% sont trouvés dans des réservoirs inclus dans des roches sédimentaires.

Les partisans d'une origine non biologique du pétrole avancent souvent le fait qu'un certain nombre d'hydrocarbures, surtout dans la fraction légère, ne sont pas dérivés de composés biologiques (cyclopentane, cyclohexane, adamantane...). Ceci est exact, mais la plupart de ces composés pourraient résulter de transformations catalytiques dues aux argiles. NOMURA et al. (1967) ont obtenu de l'adamantane à partir d'un certain nombre de composés, utilisant des acides de Lewis comme catalyseurs. Il est vrai que 1% environ du pétrole est trouvé dans des endroits inattendus, comme les failles de roches ignées. Mais ces roches ne sont, le plus souvent, pas éloignées de terrains sédimentaires.

Quelques échantillons d'huile incluse sous forme de gouttes dans des roches ignées donnent pourtant à réfléchir (SYLVESTER-BRADLEY, 1964).

Il en est de même de l'asphalte du lac Trinidad, qui présente une distribution d'hydrocarbures peu différente de celle obtenue synthétiquement en faisant passer une décharge électrique à travers du méthane (PONNAMPERUMA et PERING, 1967). Sans pour autant conclure définitivement en faveur d'une origine abiogénique dans ces cas, il ne fait pas de doute qu'il existe dans la nature certains mélanges dont l'origine n'est pas facile à déterminer selon les critères connus actuellement. Ces mélanges ne représentent cependant qu'un pourcentage infime du pétrole trouvé sur la terre.

2. La matière organique sédimentaire.

Il est maintenant à peu près acquis qu'à de rares exceptions près le pétrole trouve son origine dans la matière organique disséminée dans les roches sédimentaires, qui est ensuite concentrée lors des phénomènes de migration.

La forme la plus commune de matière organique sur terre est, en fait, celle dont nous savons le moins. Elle existe sous forme finement disséminée dans tous les bassins sédimentaires de la croûte terrestre; la plus grande partie est insoluble dans les solvants organiques. Elle sera définie plus exactement un peu plus loin. Les données qui suivent ont été empruntées à HUNT (1962). La masse totale de matière organique présente dans les sédiments, le pétrole, le charbon et les organismes vivants a été estimée à 6×10^{15} tonnes (WICKMAN, 1956). Le volume sédimentaire a été évalué à 120 millions de km^3; il contient environ 50% de "shales",* 34% de sable et 16% de carbonates. En négligeant le sable, très pauvre en matière organique, et en prenant comme quantité moyenne de matière organique 2,1% pour les shales et 0,29% pour les carbonates (ces valeurs moyennes reposent sur plusieurs milliers d'analyses), on arrive à $3,5 \times 10^{15}$ tonnes, ce qui représente un peu plus que la moitié de la masse totale estimée par WICKMAN. Les quantités de charbon ont été évaluées à 6×10^{12} tonnes, c'est-à-dire environ 1/500 de la matière organique disséminée, et les

* voir page suivante.

réserves de pétrole à $0,2 \times 10^{12}$ tonnes, ce qui n'est que 1/16000 de la matière organique disséminée.

L'étude probablement la plus vaste jamais entreprise sur les sédiments, surtout récents, a été celle de TRASK dans le cadre du projet 4 de l'American Petroleum Institute . Elle conduisit TRASK (1934) à la conclusion, partiellement exacte, que le pétrole n'avait sans doute pas son origine dans les sédiments au moment du dépot.

SMITH (1952,1954) a montré à l'aide de méthodes plus modernes, surtout chromatographiques, la présence de faibles quantités d'hydrocarbures liquides dans les sédiments récents du Golfe du Mexique.

Utilisant essentiellement les méthodes de SMITH, d'autres auteurs (STEVENS et al., 1956; MEINSCHEIN, 1959) ont confirmé ces résultats dans le cas de bien d'autres sédiments et ont montré que des hydrocarbures étaient présents dans pratiquement toutes les roches sédimentaires. Cela montre que le pétrole est susceptible d'être fourni par les roches Sédimentaires en général et non, comme on le pensait jusque là, par des sédiments privilégiés.

2,1) La nature du milieu.

a) Généralités :

Un milieu réducteur est favorable à la conservation de la matière organique sédimentaire. La plupart des huiles sont formées dans des sédiments marins, car ils sont plus réducteurs que les couches continentales. Mais dans un milieu continental réducteur, il peut se former du pétrole. L'absence pratiquement totale d'oléfines dans les bruts montre bien que le pétrole est formé dans des conditions réductrices . Un certain nombre d'auteurs évoquent le problème de l'hydrogène; mais il y a suffisamment d'hydrogène dans la matière organique

---

* MILLOT (1964) propose d'introduire la mot anglais "shale" dans la langue géologique française. Il signifie : "argilite litée"; ces roches sont extrêmement fréquentes dans les séries sédimentaires.

sédimentaire, tant qu'elle n'est pas oxydée.

La matière organique a tendance à s'accumuler surtout sur les particules minérales fines (HUNT,1967). Cela explique que les roches à gros grains comme, par exemple, les sables ne sont jamais des roches-mères (roche susceptible d'avoir fourni du pétrole), bien qu'ils soient souvent d'excellentes roches-réservoirs.

La plus grandepartie du pétrole a été formée en milieu marin, mais il est certain qu'une partie de la matière organique ayant contribué à sa formation a pu provenir des continents et avoir été amenée par les fleuves et les rivières.

b) Problèmes lithologiques :

Les roches carbonatées peuvent être des roches-mères, si elles sont déposées assez rapidement dans un milieu réducteur. En effet, certaines roches-réservoirs carbonatées sont complètement entourées de carbonates. La lithification précoce des carbonates a comme conséquence la rétention des hydrocarbures dans les roches-mères, sans doute jusqu'à ce que la formation de fissures permette la migration dans les roches-réservoirs avoisinantes. Dans les roches argileuses, par contre, ce sont les phénomènes de compaction qui sont à l'origine des mouvements de fluides.

Les teneurs en hydrocarbures sont équivalentes dans les roches carbonatées et les roches argileuses, récentes et anciennes. Mais curieusement, alors que les teneurs en matière organique totale sont équivalentes dans les sédiments récents, ces quantités sont beaucoup plus faibles dans les carbonates anciens, ce qui donne des rapports hydrocarbures/matière organique totale beaucoup plus grands pour ces derniers (Tableau II).

Ces variations seraient dues à une différence dans la nature de la matière organique de départ, qui serait fortement protéique dans les carbonates et donc assez rapidement détruite par diagénèse.

Tableau II (d'après HUNT,1961)

Sédiments	Hydrocarbures (p.p.m.)	Matière Organique Totale (%)
Argiles récentes	50	1,5
Argiles anciennes	300	2,0
Carbonates récents	40	1,7
Carbonates anciens	340	0,2

D'autre part, certaines roches, comme les argiles vertes, les argiles rouges et les roches précambriennes, contiennent en général peu de matière organique. Les argiles vertes correspondent sans doute à des milieux ayant déposé peu de matière organique, alors que, dans les argiles rouges, elle a probablement été détruite par oxydation. Le métamorphisme est certainement la cause de la faiblesse des teneurs rencontrées dans les roches précambriennes.

2,2) Les sédiments récents et anciens.

Comme nous l'avons déjà noté, c'est une matière organique comple insoluble dans les solvants organiques, à laquelle on a donné le nom de "kérogène", qui représente de très loin la plus grande partie de la matière organique sédimentaire. Ce kérogène, polymère complexe et difficile à étudier, s'obtient par dissolution de la matière minérale du sédiment à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique, puis extraction aux solvants organiques.

a) Formation du kérogène :

Il semble que le kérogène se forme lors des tout premiers stades de la sédimentation. Les acides gras insaturés pourraient y jouer un rôle important. En effet, les algues contiennent entre 5 et 25% d'acides gras, la plupart hautement insaturés. Les sédiments récents en contiennent moins de 0,1% (COOPER et BRAY,1963). Il est fort possible

que les acides contribuent pour une bonne part à la formation du kérogène, en compagnie d'autres composés réactifs. ABELSON (1963) pense que, après la mort des organismes planctoniques, leurs membranes cellulaires pourraient perdre leur intégrité, et que de l'oxygène pourrait venir en contact avec les produits réactifs. Il pourrait alors se passer un processus analogue au durcissement des peintures à l'huile de lin. Des peroxydes très réactifs se formeraient et un certain enchevêtrement de chaînes en résulterait. Il y a peu d'oxygène disponible dans l'eau de mer, mais la sédimentation de corpuscules microscopiques pourrait prendre un certain temps, surtout en eau profonde. Les produits ainsi formés seraient probablement peu vulnérables à l'attaque bactérienne Le rôle de cette dernière dans les sédiments récents est mal connu; il est néanmoins certain, d'après ABELSON, qu'une action bactérienne a lieu dans les premiers stades de la sédimentation et que la matière organique des cellules bactériennes est venue s'ajouter à celle d'autres organismes. Quant aux transformations opérées par les bactéries dans le sens d'une formation d'hydrocarbures, il semble qu'elles soient assez limitées. En effet, la seule manifestation qu'on connaisse de l'action anaérobique de ce genre de phénomène est la formation du méthane (gaz de marais) avec des traces très faibles d'éthane, de propane et de butane. Aucune démonstration de formation d'autres hydrocarbures n'a été apportée à ce jour (TISSOT,1966).

b) Les hydrocarbures dans les sédiments récents et anciens.

SMITH (1954) séparait ses extraits de sédiments récents en hydrocarbures saturés, aromatiques et composés asphaltiques (ce dernier terme comprenant toute la matière organique soluble qui n'était pas éluée au benzène d'une colonne chromatographique de gel de silice), arrivait à la conclusion que les teneurs en hydrocarbures saturés totaux étaient en moyenne faibles, de l'ordre de 10 à 50 ppm, et que les composés isolés contenaient à peu près quinze à trente atomes de carbone.

Les sédiments récents ne contiennent, en effet, que des traces

d'hydrocarbures entre C_3 et C_{14} (SOKOLOV (1957), ERDMAN (1961)). Les études faites par HUNT (1962) ont montré l'absence pratiquement totale des hydrocarbures de C_3 à C_8 dans cinq sédiments récents d'origines diverses. KVENVOLDEN (1962), lors des analyses de sédiments récents de la baie de San Francisco, n'a pu détecter de n-alcanes entre C_8 et C_{13} (moins de 1 ppm). Il est certain que tous ces composés sont formés lors de la diagénèse. En effet, tous les échantillons anciens étudiés par HUNT (1962) contenaient des proportions souvent importantes d'alcanes entre C_3 et C_8 ; les pétroles également.

La plupart des sédiments récents ont une distribution de n-alcanes concentrée entre C_{20} et C_{30}, caractérisée par une forte prédominance des alcanes normaux à nombre de carbone impair. Une telle alternance est très fréquente dans les cires des végétaux supérieurs (figure 2). Un indice de préférence (Carbon Preference Index = CPI) a été défini, afin de donner une évaluation chiffrée de cette prédominance. Il est obtenu en faisant la somme des quantités d'hydrocarbures à nombre de carbone impair pour un certain intervalle de nombre de carbone et en divisant par la somme des quantités des hydrocarbures pairs (BRAY et EVANS, 1965). Les sédiments anciens ont un CPI fortement diminué. Il semble donc qu'au cours de la diagénèse le CPI diminue fortement. Ceci pourrait être dû à la genèse d'hydrocarbures à CPI voisin de 1 causant un effet de dilution des hydrocarbures à prédominance impaire et au craquage des longues chaînes présentes. Les quantités relativement élevées d'hydrocarbures dans les sédiments anciens par rapport aux sédiments récents montrent qu'une telle genèse a lieu. Les pétroles présentent, en général, une distribution non alternante d'alcanes à nombre de carbone pair et impair; un certain nombre d'entre eux accusent cependant une légère prédominance impaire (MARTIN et al., 1963 a).

Des hydrocarbures isoprénoïdes ont été isolés dans un certain nombre de sédiments, même très anciens, et d'huiles. BLUMER (1965 c) n'a

pu isoler que du pristane, un des composés majeurs du zooplancton, et pas de phytane, d'un certain nombre de sédiments récents.

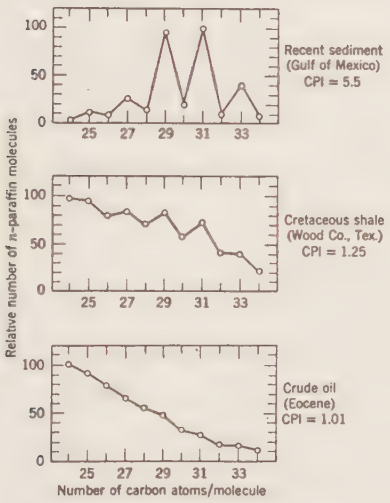


Figure 2
Exemples de distributions de n-alcanes dans les sédiments et le pétrole (d'après BRAY et EVANS, 1965).

c) Les acides :

Les acides gras dans les sédiments récents ou anciens ont été étudiés par COOPER (1962). Les quantités trouvées sont relativement faibles: environ 1% de la matière organique sédimentaire. Dans les sédiments récents on observe une très nette prédominance des acides à nombre de carbone pair, alors que, dans les sédiments anciens, les acides présentent une distribution moins alternée. Le problème est de savoir d'où proviennent les acides gras à nombre de carbone impair, puisqu'on sait que ce ne sont pas des composés biologiques et qu'on ne les trouve guère dans les sédiments récents . COOPER et BRAY (1963) ont suggéré que la décarboxylation des acides gras à nombre de carbone pair pouvait conduire à la formation d'alcanes et que l'oxydation des radicaux intermédiaires pouvait donner des acides à nombre de carbone impair. Des acides isoprénoïdes entre C_{14} et C_{21} sont présents dans des sédiments soit sous forme libre, soit sous forme de sels ou de produits d'oxydation

du kérogène (EGLINTON et al., 1966; BLUMER et COOPER, 1967; BURLINGAME et SIMONEIT, 1968a et b); certains d'entre eux ont également été détectés dans le pétrole (CASON et GRAHAM, 1965).

Il semble, en tout cas, que les problèmes des hydrocarbures et des acides dans les sédiments soient liés dans une certaine mesure.

La description de la composition de la matière organique sédimentaire et pétrolière a principalement porté sur les alcanes, car les variations très caractéristiques que présentent leurs distributions permettent une meilleure compréhension des phénomènes d'origine du pétrole

3. Corrélation entre sédiments récents, anciens et pétrole.

Les études sur les alcanes ont montré qu'après un certain temps et sous l'influence d'un certain enfouissement de nouveaux hydrocarbures étaient formés dans les sédiments. Le kérogène et la matière organique extractible sont certainement à l'origine de cette formation.

Depuis la caractérisation par TREIBS (1936) d'un certain nombre de porphyrines dans diverses sources géologiques, un grand nombre d'auteurs, parmi lesquels BLUMER (1965), HODGSON et al. (1968), ont essayé de définir les conditions ayant provoqué la transformation de la chlorophylle en porphyrines complexées par des métaux, conditions qui ont certainement régné lors de la maturation des sédiments et de la formation d'huile. Les processus les plus importants mis en évidence sont la réduction et la décarboxylation.

Plusieurs hypothèses ont été émises sur les facteurs contribuant à cette néoformation d'hydrocarbures.

3,1) L'action bactérienne :

La plupart des auteurs semblent d'accord pour attribuer de l'importance à l'action bactérienne dans les premiers mètres du sédiments. Mais il est probable que l'action des bactéries ne dépasse pas cette profondeur.

3,2) Les phénomènes radioactifs :

Les sources d'énergie radioactive sont relativement communes dans

les couches sédimentaires. Leur importance au point de vue de la quantité d'énergie apportée est loin d'être négligeable, contrairement à ce que l'on pourrait penser. Les expériences conduites par WHITEHEAD (1953) et COLOMBO et al. (1963) ont montré que la formation d'hydrocarbures s'avérait possible, par action des rayonnements, à partir de composés comme les acides gras ou bien à partir d'autres hydrocarbures. Le calcul effectué par TISSOT (1966), basé sur les données de WHITEHEAD, a montré qu'on ne pouvait pas complètement éliminer l'hypothèse d'une formation d'huile par action des rayonnements radio-actifs en se basant sur des critères énergétiques. Mais on n'a pu établir à ce jour aucune corrélation dans une série géologique entre les couches riches en composés radioactifs et la présence de pétrole (HEDBERG, 1964). D'autre part, on expliquerait mal l'influence, qui est prouvée, de la température dans les séries géologiques, alors que les décompositions radioactives ne sont pas très sensibles à ce facteur. Pour toutes ces raisons, il semble qu'il ne faille pas considérer que les phénomènes radioactifs aient joué un rôle très important dans la transformation de la matière organique sédimentaire et la formation de pétrole.

3,3) Les phénomènes catalytiques :

Les propriétés catalytiques des argiles, notamment de la montmorillonite, ont été largement utilisées dans l'industrie du pétrole, surtout dans le craquage. Les procédés fonctionnent en général à température élevée. Mais dans les bassins sédimentaires les conditions sont très différentes. Les analyses faites par MARTIN et al. (1963 b) sur la teneur des isomères en C_7 présents dans des pétroles ont montré qu'on était très loin d'un équilibre thermodynamique. La très forte proportion de l'isomère normal fait penser que la plus grande partie de ces hydrocarbures a été formée par craquage thermique. Ce n'est que dans certains pétroles jeunes et formés à faibles températures, qu'on a une prédominance importante des isomères ramifiés. Il semblerait que dans la genèse de ces huiles, pour des raisons mal connues, l'effet catalytique ait été

important. Nous reviendrons un peu sur ces problèmes lors de la discussion sur le bassin de Douala.

BOGOMOLOV (1960) a obtenu des hydrocarbures en majorité cycliques et ramifiés par chauffage sur argile d'un certain nombre de composés notamment des acides gras. L'expérience de JURG et EISMA (1964), mettant en jeu de l'acide béhénique (C_{22}) et de la bentonite à 200°C, a montré qu'on pouvait obtenir des n-alcanes à nombre de carbone supérieur à C_{21} (en fait jusqu'à C_{36}); l'analyse des légers a permis de mettre en évidence deux mécanismes différents suivant que de l'eau était présente ou non. En présence d'eau, les n-alcanes prédominent faisant penser à un mécanisme radicalaire, alors que, sans eau, les isoalcanes dominent laissant supposer un mécanisme ionique.

4,4) Temps, température, pression :

Le Tableau III d'après HUNT (1968) montre que la plus grande partie du pétrole a été formée dans des sédiments relativement jeunes.

Tableau III (d'après HUNT, 1968)

Répartition du pétrole selon l'âge.

	% de temps écoulé*	% huile détectée
Précambrien à Mésozoïque	95	15
Mésozoïque à Oligocène	4	55
Oligocène à Holocène	1	30

* Des microfossiles ont été détectés dans des roches sud-africaines (Figtree chert) vieilles de 3 Milliards d'années.

Deux explications peuvent être données. La première est que la masse biologique s'est sans doute développée exponentiellement et qu'elle était faible durant le Précambrien, ce qui aurait donné naissance à moins de pétrole. La seconde est qu'un réservoir de pétrole voit ses

chances d'être détruit augmentées avec le temps. Une formation ancienne a pu avoir été surélevée et érodée, ce qui provoque l'oxydation de l'huile. Ou bien elle a pu être enfouie trop profondément, et le pétrole s'est transformé en gaz et en graphite.

Le temps nécessaire pour former une accumulation d'huile dépend beaucoup de l'enfouissement, c'est-à-dire de la température. ABELSON (1963), se basant sur l'équation d'Arrhénius des réactions de premier ordre, a estimé qu'une bonne quantité d'hydrocarbures pouvait être formée par décarboxylation dans une roche à une température aussi faible que 50°C pendant quelques millions d'années. Ces résultats sont assez vraisemblables, puisqu'on a trouvé du pétrole dans des formations très jeunes et relativement peu enfouies. Il semble, en effet, qu'avec un enfouissement d'environ 1000m, il soit, dans certains cas, possible de former de l'huile au bout de quelques millions d'années. En fait, les facteurs temps et température sont, dans une certaine mesure, interchangeables.

L'étude par SILVERMAN (1964), des rapports $^{13}C/^{12}C$ de coupes étroites de distillation des pétroles a montré que les différents composés d'un pétrole étaient dans une large mesure génétiquement liés. Il existe un effet isotopique qui fait qu'une liaison ^{12}C-^{12}C casse un peu plus facilement qu'une liaison ^{13}C-12_C. Si donc dans un pétrole les molécules à poids moléculaire faible proviennent, en grande partie, de celles à poids moléculaire élevé, on doit s'attendre à ce que les molécules légères soient enrichies en ^{12}C et le résidu enrichi en ^{13}C. C'est effectivement ce que montre la figure 3, qui vient donc confirmer l'hypothèse de départ de SILVERMAN.

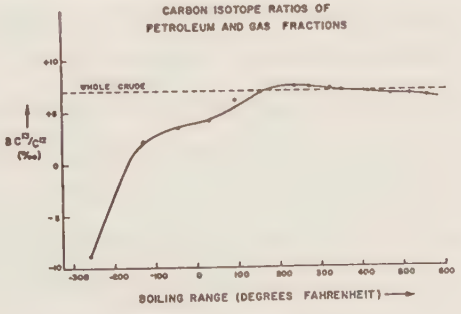


Figure 3 (d'après SILVERMAN)

Il est certain qu'à côté des réactions de décarboxylation et de réduction suggérées par les études sur les porphyrines et les acides gras, on assite également à des coupures de liaisons carbone-carbone. Par chauffage à 400°C, pendant dix minutes, en atmosphère inerte, du kérogène du Green River Shale, de loin la plus importante réserve américaine de schistes bitumineux, HUNT (1962) a obtenu 650 ppm d'hydrocarbures légers saturés (jusqu'en C_8). WELTE (1965), opérant sur le schiste bitumineux éocène de Messel préalablement extrait, a noté la formation à 200°C et au delà d'hydrocarbures à longues chaines. Les expériences de laboratoire sont en assez bon accord avec les études faites sur les bassins de Los Angeles et Ventura par PHILIPPI (1965) et celle sur le bassin de Paris par LOUIS (1964). Leurs résultats seront développés un peu plus longuement dans le chapitre sur le Bassin de Douala. Si la température apparait donc comme un facteur important dans la transformation de la matière organique, la pression ne semble jouer qu'un rôle secondaire.

4. Les phénomènes de migration :

On trouve en général le pétrole dans des roches poreuses appelées roches réservoirs. Ces roches sont souvent des grès ou des carbonates. Elles ne peuvent pas avoir été des roches mères, c'est-à-dire que l'huile n'a pas pu se former in situ, car ces roches, à moins de conditions géologiques particulières, ne contiennent normalement que très peu d'hydrocarbures. D'autre part les hydrocarbures sont en général associés dans les sédiments à des quantités bien supérieures de matière organique insoluble. Il n'y a pratiquement pas de kérogène présent dans les réservoirs. Enfin, ces roches sont en général incluses dans des roches sédimentaires contenant suffisamment de matière organique pour être des roches-mères acceptables. Pour toutes ces raisons, il faut admettre que les huiles présentes dans les roches réservoirs y ont été amenées par migration.

Le mouvement d'huile de la roche mère vers la roche réservoir, à granulométrie plus grossière, est appelé migration primaire. La migration à l'intérieur de la roche poreuse du réservoir, en vue de la formation d'accumulations d'huile importantes, est appelée migration secondaire. Ce sont des phénomènes encore relativement mal compris à l'heure actuelle.

4,1) La migration primaire :

Les roches-mères sont en général des roches à granulométrie fine, riches en minéraux argileux. Ces roches subissent une diminution de porosité due à l'enfouissement (Figure 4).

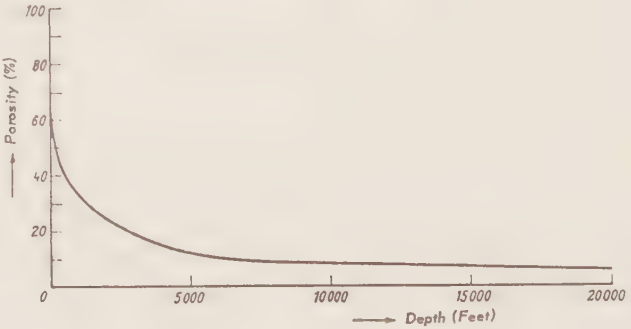


Figure 4
Porosité en fonction de la profondeur dans des sédiments argileux (d'après HEDBERG, 1936).

L'expulsion de l'eau, qui résulte de la compaction des sédiments, est, sans doute, le principal mécanisme de transport du pétrole de la source vers le réservoir. D'après les plus récentes estimations, il semble que des concentrations d'huile de 5 à 10ppm seraient suffisantes pour expliquer la formation de la plupart des accumulations d'huile. Les hydrocarbures légers sont relativement solubles, mais les hydrocarbures plus lourds posent un problème. MEINSCHEIN (1968) suggère que les gaz dissous dans l'eau pourraient par un processus de chromatographie frontale dissoudre et entraîner des constituants plus lourds. D'après BAKER (1959,1962), il y aurait une bonne corrélation entre la composition de certains composés dans les huiles et la solubilité de ces composés dans des micelles de savons. Les acides naphténiques présents dans les pétroles sont

des véhicules possibles, mais toutes les molécules capables de former des micelles dans l'eau pourraient jouer un rôle dans le processus de migration en augmentant la solubilité des hydrocarbures dans l'eau.

Il est possible qu'à grande profondeur, où presque la totalité de l'eau a été chassée du sédiment, on assiste à un mode de migration en phase gazeuse pure, différent du précédent. Ce dernier mode pourrait également avoir lieu dans les roches carbonatées, où les phénomènes de compaction sont très limités.

Il semble, en tout cas, improbable que l'huile se déplace sous forme de globules huileux, étant donnée la tension capillaire considérable à vaincre dans le passage à travers des minéraux argileux très fins, recouverts d'un film d'eau et compactés.

4,2) La migration secondaire :

Le problème qui se pose d'abord est la séparation d'une phase huileuse à partir d'une solution d'huile dans l'eau. Il est probable qu'un changement de salinité dû, par exemple, à la dilution, de pH, de température ou de pression est à l'origine de ce phénomène. Un changement de pression pourrait également intervenir dans le processus en phase gazeuse pure.

L'huile, une fois séparée de la phase aqueuse, cherche en général à se placer par effet de densité dans les parties supérieures et perméables du réservoir. Une bonne couverture est nécessaire pour empêcher que l'huile ne se disperse à nouveau.

Alors qu'on considère que les migrations primaires se font sur de faibles distances, les migrations secondaires peuvent avoir des chemins très longs.

Il se peut enfin que le pétrole subisse encore des altérations secondaires dans le réservoir, par exemple si ce dernier est enfoui à des profondeurs plus grandes, soumettant ainsi l'huile à des températures élevées; dans ce cas une huile légère peut être fournie à partir d'une

huile lourde et, dans le cas extrême, on obtiendrait d'une part du méthane, d'autre part du graphite.

CONCLUSIONS :

Le pétrole, dont l'origine biologique est maintenant certaine, provient de la matière organique finement disséminée dans les roches sédimentaires. Les hydrocarbures, qui le constituent, sont formés par un processus double: une partie provient directement d'organismes vivants, l'autre partie est constituée par les produits de réduction et de craquage de la matière organique soluble et insoluble des roches durant la diagénèse.

Bien que la plus grand partie du pétrole soit d'origine marine, il en existe également d'origine continentale. Le contenu en isotope ^{13}C des pétroles tombe dans les mêmes intervalles que celui des lipides des plantes.

Les conditions les plus favorables à la formation d'huile sont des sédiments à granulométrie fine, surtout argileux, mais aussi carbonatés, contenant en général plus de 0,5% de carbone organique et déposés dans un milieu réducteur.

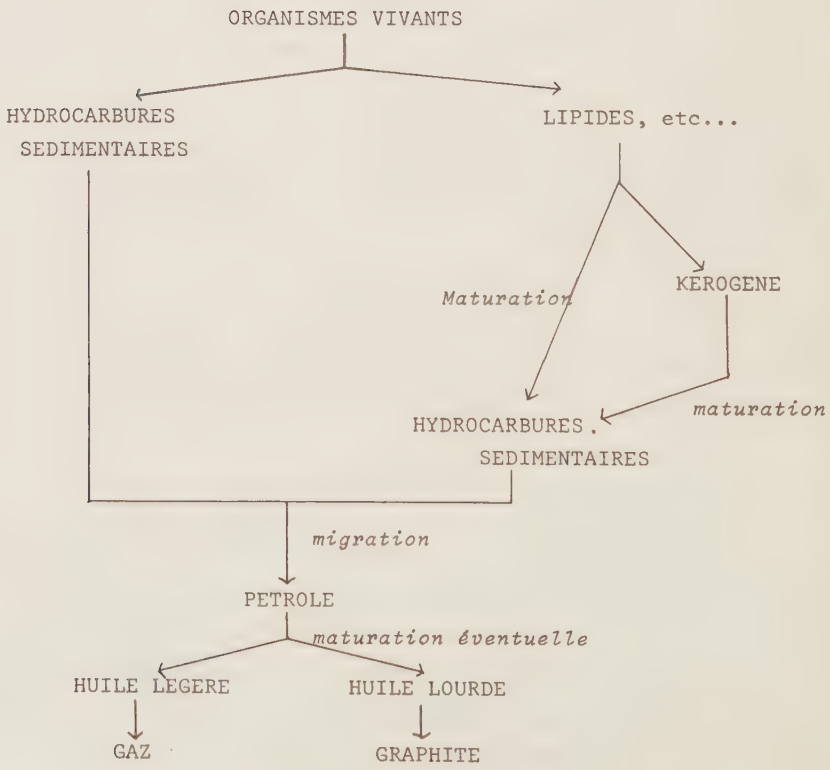
Les principales réactions mises en jeu, lors de la diagénèse dans les sédiments, sont la décarboxylation, la réduction et la coupure de liaisons carbone-carbone. Ces réactions sont largement dépendantes de la température, du temps dans une mesure moindre et aussi de d'effet catalytique des minéraux argileux.

Le processus de formation du pétrole a un rendement très faible, si on compare les quantités de pétrole aux quantités d'hydrocarbures contenues dans les roches sédimentaires. Cela est dû à plusieurs raisons. En effet, au fur et à mesure de l'enfouissement, des hydrocarbures sont formés, mais il reste de moins en moins d'eau permettant la migration à cause de la compaction avancée des sédiments. D'autre part, il faut des roches réservoirs poreuses avec une couverture convenable, où le

pétrole puisse migrer et rester.

L'expulsion de l'eau des sédiments lors de la compaction est le principal mécanisme de transport du pétrole de la source au réservoir. La forme que revêt le processus n'est pas tout à fait claire. La séparation de la phase huileuse se fait, en général, dans le réservoir sous l'influence de facteurs physico-chimiques. Aux plus grandes profondeurs il est possible d'envisager une migration sous forme gazeuse. Le pétrole peut dans certains cas, notamment d'enfouissement ultérieur, subir des modifications dans le réservoir même.

TABLEAU RECAPITULATIF



II. LES COMPOSES BIOLOGIQUES : leur évolution dans les conditions géologiques. Problèmes de l'origine de la vie.

Presque toutes les classes de composés organiques ont été recherchées dans les sédiments. Un certain nombre de molécules ayant une importance biologique très grande, telles que les acides nucléiques, les protéines, les polysaccharides, sont malheureusement très vite hydrolysées dans les conditions qui règnent lors des différents stades de la sédimentation. Pourtant des acides aminés, des chaînes peptidiques et même des protéines ont été isolées dans des sites particulièrement bien protégés contre les facteurs diagénétiques tels que les espaces intercristallins de coquillages ou d'os fossiles (ABELSON,1959). La chitine , polymère à base d'unités de N-acétyl-glucosamine reliées par des ponts éthers, fait partie de la matière squelettique des arthropodes . Elle a été isolée à partir du fossile d'âge cambrien, *Hyolithellus* (CARLISLE,1964). Mais les lipides surtout, et les porphyrines, dérivées de pigments organiques tels que la chlorophylle ou l'hémine, sont par leur stabilité le plus susceptibles de résister sans trop grande dégradation aux phénomènes géologiques. Des porphyrines ont été détectées dans une roche précambrienne (BARGHOORN et al.,1965) de 1 Milliard d'années. Des alcanes ont été détectés dans les roches sédimentaires les plus vieilles connues sur terre (3,1 Milliard d'années) (ORO,1967).

Les lipides biologiques présentent des distributions souvent caractéristiques. Les chaînes carbonées droites résultent de l'addition enzymatiquement contrôlée d'unités acétates à un composé en C_2 de départ, l'acétyl coenzyme A, conduisant à des acides à nombre de carbones pair, des alcools à nombre de carbone pair (sans doute par réduction des acides), ainsi qu'à des n-alcanes à nombre de carbone impair (sans doute par décarboxylation des acides). Les chaînes isoprénoïdes résultent de la polymérisation de l'isopentényl pyrophosphate, lui-même formé à partir d'unités acétates en passant

par un composé en C_6, l'acide mévalonique. Cette polymérisation enzymatique conduit, par addition tête - queue, à des composés en C_{10}, C_{15}, C_{20}... avec une ramification méthyle sur chaque cinquième carbone. Parmi les lipides, les alcanes jouent un rôle très important au point de vue géochimique. En effet, les alcanes sont les composés les plus stables, n'ayant que des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Ils peuvent entrer dans les sédiments tels quels ou bien être le résultat de défonctionnalisation d'autres molécules biologiques. Leur structure, surtout si elle est biologiquement spécifique permet d'obtenir de précieux renseignements sur l'origine des matières organiques fossiles. En effet, il existe environ 100 000 isomères satisfaisant la formule brute $C_{19}H_{40}$. Il est dès lors tout à fait improbable qu'un composé comme le pristane (Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane), qui est présent souvent en quantités appréciables dans la matière organique sédimentaire, soit le résultat d'un processus abiogénique, à moins qu'il ne présente une stabilité thermodynamique bien supérieure à celle des autres isomères. Or on est loin, en général, de l'équilibre thermodynamique dans les mélanges étudiés et, d'autre part, rien ne laisse supposer une telle stabilité.

Un certain nombre de questions se posent :

- les processus biologiques sont-ils restés identiques tout au long des périodes géologiques ?
- Quelles sont les réactions de dégradation auxquelles il faut s'attendre dans le milieu géologique et sédimentaire ?
- Comment la vie a-t-elle apparu sur terre et selon quelle loi s'est-elle développée, toute évolution biologique devant avoir été précédée par une évolution chimique, si on adment la validité des théories de Darwin ?

1) Processus biologiques récents et anciens.

Les organismes vivants perdent, en général, leur forme par destruction dans les sédiments, ce qui fait qu'on se trouve le plus souvent dans l'impossibilité d'attribuer la matière organique sédimentaire à une

espèce bien définie. Elle représente d'ailleurs la plupart du temps la somme des matières organiques d'un très grand nombre d'organismes. Cependant dans des cas particuliers de sédimentation, des organismes peuvent être remplacés par de la roche ou des minéraux, gardant ainsi leur morphologie initiale.

Il existe trois processus (principaux) de fossilation :

- conservation pure et simple des squelettes internes ou externes (coquilles, carapaces);
- moulage interne ou externe par une vase fine, avec disparition de l'animal ou du végétal et, éventuellement, remplissage ultérieur du moule;
- épigénisation par un minéral. ex.: fossile pyritisé.

On imagine aisément que dans ces conditions, la matière organique résistante puisse rester sur place ou diffuser dans le voisinage immédiat.

Un certain nombre de molécules à caractère biologique certain ont été isolées, même dans des roches sédimentaires très anciennes. Pour arriver toutefois à faire une corrélation directe entre les processus biologiques actuels et anciens, il faudrait arriver à isoler des composés organiques typiques d'espèces voisines d'organismes, l'une fossile et l'autre récente.

Lors de l'étude détaillée des pigments d'un crinoïde fossile d'âge jurassique, BLUMER (1960) est arrivé à isoler des hydroxyquinones ressemblant fortement aux pigments d'organismes récents analogues.

KNOCHE et OURISSON (1967) ont analysé les alcanes dans une presle fossile (Equisetum brongnarti) contenue dans des inclusions argileuses du Grès Vosgien (Trias inférieur). Le matériel étudié est particulièrement intéressant, car la plante fossile apparait en petits bancs ne contenant pratiquement que des équisitales dans les inclusions argileuses protectrices; d'autre part, Equisetum est encore largement répandu de nos jours. Ils ont trouvé une distribution de n-alcanes pratiquement identique dans la plante fossile et la plante récente (Equisetum silvaticum).

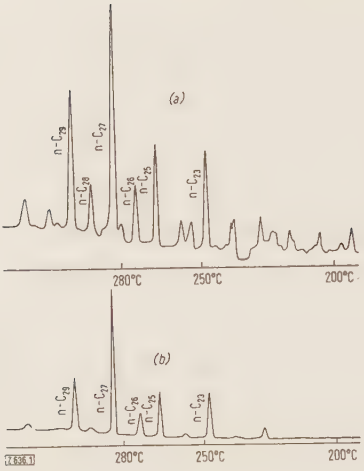


Figure 5

Chromatogramme en phase gazeuse des hydrocarbures saturés d'Equisetum

a) fossile

b) actuel

(d'après KNOCHE et OURISSON,1967)

Ce résultat a été confirmé par l'étude de STRANSKY et al. (1967) sur Equisetum palustre L.. Or les n-alcanes présentent un intérêt très grand, car ils sont des composés importants des cuticules et les plantes les synthétisent en général dans des proportions très différentes, leur conférant ainsi une valeur chimiotaxononique, (DOUGLAS et EGLINTON 1966). Ce résultat, qui est d'une importance fondamentale, montre que les processus biologiques sont restés rigoureusement identiques depuis 200 Millions d'années. Il semble bien qu'on puisse, dès lors, extrapoler à des époques bien plus anciennes, étant donné l'analogie très forte entre la matière organique des roches précambriennes très anciennes et celle de sédiments beaucoup plus jeunes. En démontrant en plus que, dans certaines conditions, comprenant surtout un enfouissement relativement faible, une petite partie au moins des hydrocarbures cuticulaires originels pouvait être conservée dans la plante fossile, il ouvre la voie à une classification nouvelle des organismes anciens basée, non plus uniquement sur leurs caractéristiques morphologiques, mais aussi sur leur composition chimique: en quelque sorte de la paléochimiotaxonomie. Cela est d'autant plus intéressant, que ce genre d'analyse ne requiert qu'une partie du fossile, dont on ne dispose généralement pas en totalité.

2) Les molécules biologiques dans les conditions géologiques. La notion de marqueur biologique.

Ce sont surtout les études sur les pigments, qui ont conduit à une meilleure connaissance d'un certain nombre de réactions qui se faisaient dans les roches. L'extrapolation à d'autres catégories de produits a pu alors se faire, non plus basée sur des expériences de laboratoire toujours sujettes à caution à cause du facteur temps, mais sur des transformations ayant lieu dans des conditions géologiques.

Une corrélation devient alors possible entre molécules biologiques dégradées et molécules biologiques originelles. La présence d'un certain type de molécule permet d'avoir une idée de la provenance de la matière organique, par exemple marine ou terrestre, animale ou végétale, et surtout confirme son origine biologique. D'où la notion de "marqueur biologique", terme attribué à des molécules contenues dans les sources géologiques et reflétant par leur structure une origine biologique certaine.

2,1) Réactions mises en jeu dans les conditions géologiques :

Lors de son étude sur les crinoïdes fossiles, BLUMER (1965) a mis en évidence des corrélations entre les différents pigments trouvés, tous des dérivés polyhydroxyquinoniques, ainsi que les hydrocarbures aromatiques qui, bien qu'isolés en faibles quantités, montrent, par leur structure, qu'ils sont des produits de réduction des pigments. En fait, tous ces composés font partie d'une série d'oxydo-réduction. Si la plupart des réactions, notamment la réduction des fonctions oxygénées, sont probablement irréversibles dans les conditions géologiques, il semble néanmoins que quelques unes, comme hydrogénation et deshydrogénation, soient réversibles.

Des pigments tétrapyroliques, directement reliés à la chlorophylle et à l'hémine, sont présents dans la plupart des sédiments et le pétrole, sous forme de complexes de nickel et de vanadium. La plupart des porphyrines trouvées sont probablement dérivées de la chlorophylle

qui est le pigment le plus répandu dans le domaine végétal (fig. 6).

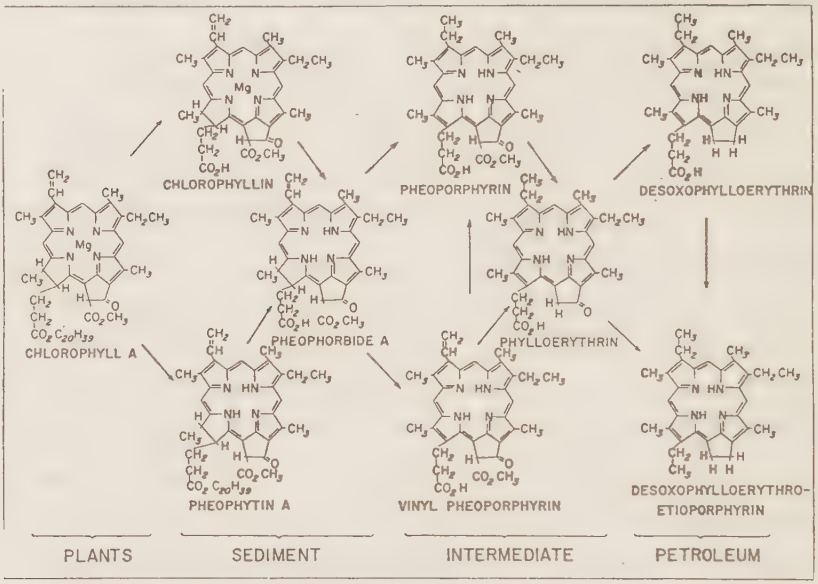


Figure 6 : Intermédiaires dans la transformation de la chlorophylle en porphyrines (d'après ORR et al., 1958).

BLUMER (1965) a élucidé un certain nombre de réactions intermédiaires lors de l'étude des porphyrines présentes dans le schiste bitumineux suisse de Serpiano. La figure 7 montre qu'il y a non seulement décarboxylation, mais encore réduction de la fonction acide et coupure de liaisons carbone-carbone conduisant à des composés à poids moléculaire inférieur.

La transformation d'une fonction acide en hydrocarbure requiert des conditions réductrices extrêmement sévères au laboratoire. Il est assez remarquable qu'une telle réaction se fasse dans le milieu sédimentaire à des températures peu différentes de l'ambiante et en présence d'eau. Le Tableau IV, basé sur les études de BLUMER (1965), représente une liste récapitulative de réactions géochimiques possibles.

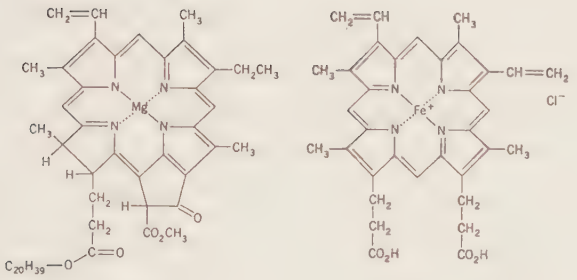


Figure 7

(d'après BLUMER, 1965)

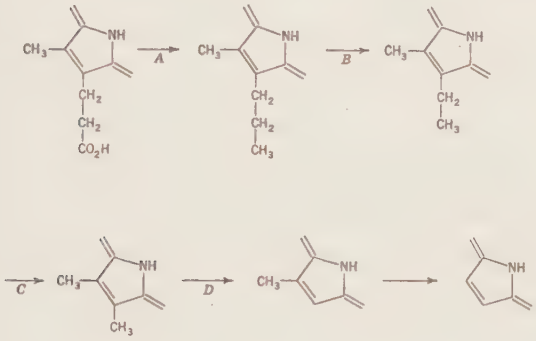
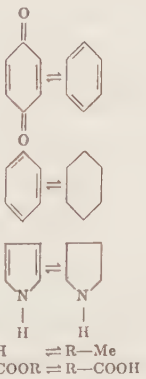


Tableau IV

Réactions géochimiques réversibles et irréversibles (d'après BLUMER, 1965).

Reaction	
1. R—COOH	→ R—H + CO_2
2. R—COOH	→ R—H + shorter-chain acids and hydrocarbons
3. R—C(C)—R	→ R—C—R
4. R—C—C—R	→ R—C
5. $R_2C{=}CR_2$	→ $R_2HC{-}CHR_2$
6. R—COH	→ RCH_3
7. R—COOH	→ RCH_3
8. $R_2{-}C{=}O$	→ $R_2{-}CH_2$
9. R—OH	→ R—H



* Only the reactions are listed for which we have evidence from the fringelites, the fossil porphyrins, and the phytol-derived hydrocarbons.

La connaissance de ces réactions permet d'établir des corrélations raisonnables entre des molécules relativement dégradées trouvées dans les sédiments et les produits biologiques apparentés.

L'isolement, par exemple, à partir d'un conifère fossile du Trias, d'un hydrocarbure normal en C_{28} (90% de la fraction alcane) fait immédiatement penser à un produit de transformation, car, dans les sources biologiques, les alcanes originels sont toujours à nombre de carbone impair. La présence dans les familles apparentées de l'alcool normal en C_{28} permet de formuler l'hypothèse raisonnable d'une réduction de cet alcool dans le sédiment (KNOCHE et al., 1968).

Les stéranes (BURLINGAME et al., 1965) et le carotane (MURPHY et al., 1967) trouvés dans les schistes de Green River (USA) sont certainement des produits de réduction de stérols d'origine animale et végétale d'une part, du β-carotène, le pigment orange largement présent dans les plantes, d'autre part. Le triterpane gammacerane, présent dans la même roche, pourrait provenir de la réduction de l'alcool en 3β correspondant isolé à partir d'un protozoaire (HILLS et al., 1966). L'isolement de tels produits permet de relier la matière organique sédimentaire à celle d'une certaine flore ou faune. La mise en évidence de réactions de réarrangement catalytique par HILLS et al. (1968), lors de l'étude des composés polycycliques saturés d'un pétrole nigérian, semble pourtant quelque peu limiter ce genre de corrélation.

Un certain nombre d'hydrocarbures isoprénoïdes, notamment le pristane (Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadecane) et le phytane (Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane) sont présents en quantités appréciables dans la matière organique sédimentaire et pétrolière (DEAN et WHITEHEAD, 1963; BENDORAITIS et al., 1963; CUMMINS et ROBINSON, 1964; EGLINTON et al, 1964). La chaîne latérale de la chlorophylle est estérifiée par un alcool diterpénique, le phytol. Il est pratiquement certain qu'une bonne part des isoprénoïdes sédimentaires provient de la transformation de cet alcool. Il se pourrait aussi que les hydrocarbures entrent dans le sédiment tels quels; en effet BLUMER (1963, 1965a, b) a isolé du pristane et un certain nombre d'oléfines diterpéniques à partir de plancton anima

Une décarboxylation des acides isoprénoïdes trouvés dans

différentes sources fossiles pourrait également conduire au même genre de produits.

2,2) La notion de marqueur biologique :

Ce terme a déjà été défini. Il a été utilisé pour la première fois par CALVIN (1964). En fait, pratiquement toutes les molécules citées ci-dessus peuvent être considérées comme des marqueurs biologiques. Une prédominance même légère, des n-alcanes à nombre de carbone impair est également considérée comme reflétant une origine biologique. Mais, quand on a à faire à des roches très anciennes ou à des échantillons dont la matière organique est d'origine douteuse, on ne retrouve pas toujours une telle prédominance, ni des édifices aussi spécifiques. C'est alors surtout sur les isoprénoïdes à longue chaine que sont fondés les espoirs les plus sérieux. Quelques restrictions s'imposent cependant, comme l'indiquent Mc CARTHY et CALVIN (1967). Des chaînes polyisoprénoïdes ont, en effet, pu être synthétisées de façon hautement stéréospécifique à l'aide de catalyseurs spéciaux (NATTA, 1958). Mais il est assez peu probable qu'un tel catalyseur ait été disponible à une époque ou une autre sur la terre. La synthèse de FISCHER TROPSCH conduit à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à l'aide de catalyseurs et à pression et températures élevées, à des mélanges d'hydrocarbures. Utilisant du deutérium au lieu de l'hydrogène et de la poudre de météorite comme catalyseur, STUDIER et al. (1968) ont mis en évidence un hydrocarbure en $C_{11}D_{24}$, dont la structure serait celle du Diméthyl-2,6 nonane. Mais les isoprénoïdes plus lourds, comme le pristane et le phytane, n'ont pu être détectés. Ceci montre, en tout cas, qu'une synthèse abiogénique de certains isoprénoïdes à longue chaîne dans le milieu terrestre, quoique très improbable, ne peut plus être complètement exclue. La séparation, effectuée par Mc LEAN et al. (1968), des diastéréo-isomères des esters d'acides isoprénoïdes du schiste de Green River en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire a montré, que les acides étaient sans doute dérivés de la chlorophylle. Celle des diastéréo-

isomères du pristane, par exemple, permettrait sans doute de contribuer largement à la solution du problème.

3. Les problèmes de l'origine de la vie sur terre :

Si on admet la notion de continuité de DARWIN, on est amené à envisager qu'une évolution chimique a eu lieu avant toute évolution biologique.

La terre, selon toute vraisemblance, contenait à son origine (il y a environ 4,5 Milliards d'années) une atmosphère réductrice, sans doute à base de NH_3, CH_4, H_2, H_2O, CO_2. Dans l'atmosphère telle que nous la connaissons actuellement, l'oxygène forme dans les régions supérieures une couche d'ozone qui absorbe la majorité des rayons ultra-violets courts du soleil. Une telle absorption n'a sans doute pas eu lieu dans une atmosphère dépourvue d'oxygène. Aussi est-il fort possible que, sous l'action des rayons ultra-violets très intenses du soleil, des composés biologiques aient pu se former à partir de molécules simples, peut-être sous l'influence catalytique des argiles ou du quartz. Certains auteurs ont émis l'hypothèse d'une origine de la vie liée à la formation d'huile abiogénique. Sous l'effet catalytique des argiles et sous l'action des rayons ultra-violets, des molécules biologiques auraient alors pu être synthétisées à partir de cette huile (ROBINSON,1966). Le passage à une atmosphère oxygénée aurait alors eu lieu de façon très progressive, sans doute dû à la photosynthèse (RUTTEN,1962).

On peut se demander, dans l'état actuel des connaissances, si une telle évolution chimique a été possible et à quel moment de l'histoire terrestre elle a eu lieu.

3,1) Les expériences "d'atmosphère primitive" :

MILLER (1955) a montré qu'un mélange de méthane, d'eau, d'ammoniac et d ' oxydes de carbone convenablement irradié pouvait donner lieu à des amino-acides. D'autres auteurs ont confirmé la synthèse d'amino-acides à partir de molécules simples, susceptibles

d'avoir été présentes sur la terre à son origine (HARADA et FOX, 1964). PONNAMPERUMA et al. (1963) ont noté la formation de ribose, deoxyribose, ainsi que des bases hétérocycliques nécessaires à la formation des acides nucléiques dans des expériences analogues. CALVIN (1964) a montré que des deshydratations pouvaient avoir lieu en solution aqueuse à l'aide du dimère de la cyanamide, composé certainement présent sur la terre à ses débuts, et conduire à des polymérisations.

Ces expériences de laboratoire font donc penser qu'une synthèse de molécules biologiques a bien pu avoir lieu à partir de molécules simples présentes dans l'atmosphère primitive.

3,2) Les roches précambriennes :

OPARIN (1957) a suggéré, qu'une étape essentielle dans le passage du stade de l'évolution chimique à celui de l'évolution biologique pourrait avoir été la formation de membranes autour de petites gouttelettes de matière organique. On peut penser qu'un tel passage doit coincider avec un changement important dans la composition de la matière organique sédimentaire. L'étude de roches sédimentaires précambriennes de plus en plus anciennes a été surtout entreprise dans ce but.

Quelques roches précambriennes ont été étudiées à ce jour. Leur âge varie de 1 Milliard pour le Nonesuch Shale d'Amérique du Nord à 3,1 Milliard d'années pour le Swaziland system d'Afrique du Sud. Il a pu être déterminé avec une précision relativement bonne, grâce aux méthodes isotopiques de datation. Au delà du Cambrien (600 Millions d'années), des fossiles bien définis morphologiquement sont rares. Des microfossiles, ressemblant à des bactéries et à des microalgues, ont été mis en évidence par BARGHOORN et SCHOPF(1966,1967), ainsi que par ENGEL et al. (1968).

Un des problèmes majeurs, quand on étudie des roches précambriennes, est celui de la contamination, notamment par des pétroles plus jeunes. En effet, il est très difficile de reconstituer l'histoire

géologique de roches aussi anciennes. L'étude des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ des extraits solubles et du kérogène a permis de montrer avec plus ou moins de certitude, que certaines roches pouvaient avoir été contaminées (HOERING, 1964).

Les extraits solubles ont été largement étudiés (EGLINTON et al. 1964; MEINSCHEIN, 1965; ORO et al. 1965,1967). Ils ont montré en général une large proportion d'alcanes normaux assez semblables à des sédiments évolués plus jeunes. La prédominance d'isoprénoïdes, notamment de pristane et de phytane, a également été mise en évidence dans la fraction des alcanes ramifiés. Ces résultats ont été confirmés par l'étude de M. VERCAEMER (1968) d'une roche précambrienne africaine de 1,7 Milliard d'années. Des porphyrines ont été détectées par BARGHOORN et al. (1965) dans le Nonesuch Shale d'Amérique du Nord (1 Milliard d'années). L'étude des kérogènes des roches précambriennes montre une bonne ressemblance avec le kérogène de sédiments plus jeunes (HOERING, 1967).

Il semble donc bien, malgré quelques réserves, qu'une certaine activité biologique ait déjà eu lieu dans les périodes précambriennes datant de plus de 3 Milliards d'années. Si l'étude des roches précambriennes n'a pas, pour l'instant, permis de situer avec exactitude le passage d'une évolution chimique à une évolution biologique, elle a au moins montré avec une bonne probabilité que le passage s'est fait il y a plus de 3 Milliards d'années, c'est-à-dire entre 1,5 et 2 Milliards d'années après la formation de la terre.

Conclusions :

L'étude de la matière organique fossile et sédimentaire a permis de mettre en évidence, par l'intermédiaire de composés biologiques typiques, la constance des processus biologiques au cours des périodes géologiques, ainsi que les réactions de dégradation qui se font dans le milieu géologique. Les marqueurs biologiques permettent

d'avoir une idée de l'origine de la matière organique. Parmi ces derniers, les hydrocarbures isoprénoïdes sont actuellement les plus importants. Ils ont permis de montrer notamment par leur présence dans des roches précambriennes que la vie devait exister il y a plus de 3 Milliards d'années et que l'évolution chimique ayant préludé à toute évolution biologique a du se faire dans les premières époques de l'histoire terrestre. L'exemple des roches très anciennes montre, de façon typique, la collaboration très étroite nécessaire entre le géologue, le micropaléontologiste et le chimiste pour ce genre d'étude.

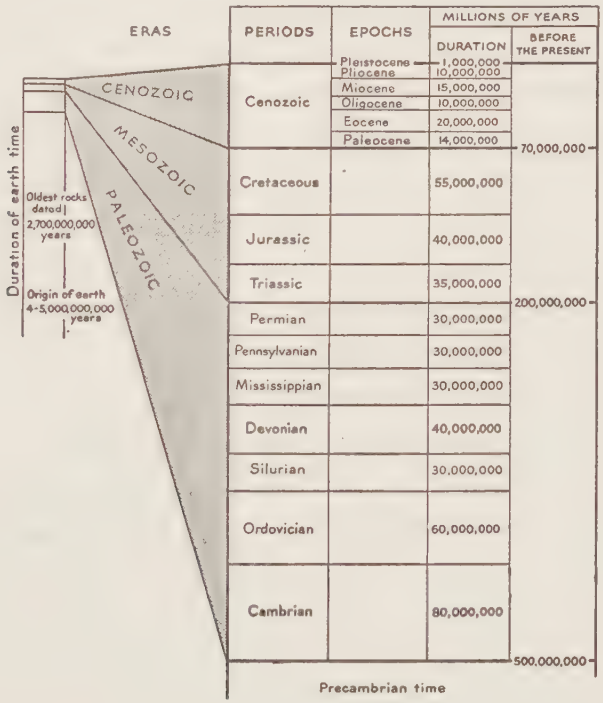


Figure 8 : Echelle des temps géologiques.

III. LES ECHANTILLONS EXTRA-TERRESTRES :

L'intérêt majeur de l'analyse de la matière organique contenue dans les météorites s'est surtout cristallisé autour des problèmes de vie extra-terrestre. La vie existe-t-elle ou a-t-elle existé sur d'autres planètes que la terre ? Dans ces conditions, elle aurait pu être apportée sur terre par une source extérieure. Certains auteurs sont prêts à l'admettre, surtout si on pense aux processus biochimiques déjà élaborés reflétés par la matière organique des roches très anciennes, laissant peu de temps géologiquement pour une évolution chimique (ROBINSON, 1966).

1. La matière organique météoritique :

Ce sujet a été revu récemment de façon extrêmement critique par HAYES (1967), discutant et remettant en cause la validité de la plupart des résultats.

La majorité des échantillons analysés sont des chondrites carbonacées. Certaines présentent des quantités de carbone organique équivalentes aux sédiments terrestres. La plupart contiennent une série d'alcanes normaux, ainsi que les hydrocarbures isoprénoïdes, pristane et phytane (NOONER et ORO,1967). Des hydrocarbures aromatiques, des acides gras et d'autres composés biologiques (traces de porphyrines, d'amino acides, de bases hétérocycliques) ont été isolés. Une certaine activité optique a été décelée par NAGY et al. (1964) dans la météorite d'Orgueil. Le résultat a été confirmé par MEINSCHEIN et al. (1966) sur des chondrites ordinaires, mais ces auteurs ont pu montrer que c'était probablement une activité optique de contamination.

2. La validité des résultats obtenus :

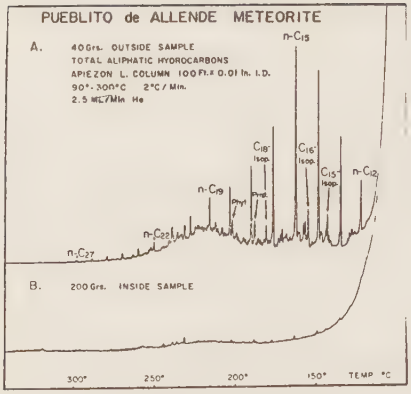
Un des problèmes majeurs dans ce genre d'étude est précisément celui des contaminations. Il s'agit moins de la contamination de laboratoire, qui peut être évitée en faisant des blancs, que de celles dues à l'impact sur la terre et à la conser-

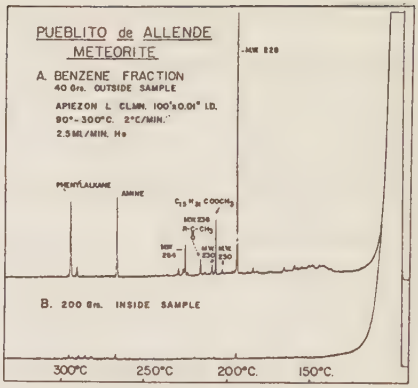
vation souvent très longue (une centaine d'années de musée pour la météorite d'Orgueil).

Les notions de "marqueur biologique" ne sont plus tout à fait applicables à cause des possibilités de contamination. Il est possible qu'une partie de la matière organique trouvée dans les météorites ait été formée in situ, car presque tous les composés trouvés, sauf les isoprénoïdes, ont pu être obtenus dans des expériences d'atmosphère primitive au laboratoire (HAYES, 1967).

Un résultat très intéressant a été obtenu récemment par HAN et al. (1969) sur la météorite de Pueblito de Allende, tombée récemment au Mexique (8 Février 1969). L'analyse effectuée au début de mars 1969 par la méthode combinée de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, a montré que les composés organiques sont pratiquement tous concentrés dans la couche extérieure de la météorite, l'intérieur ne contenant pratiquement pas de produits solubles (cf. Figure 9). La matière organique (n-alcanes, isoprénoïdes, acides gras) ressemble à celle d'autres météorites.

Tous les résultats acquis à ce jour semblent être remis en cause par cette dernière analyse, qui montre une fois de plus la prudence avec laquelle il faut considérer les études sur ce sujet fort controversé. L'analyse prochaine des échantillons lunaires, où toutes les précautions possibles pour éviter les contaminations auront été prises, constituera un évènement majeur attendu avec curiosité et impatience.





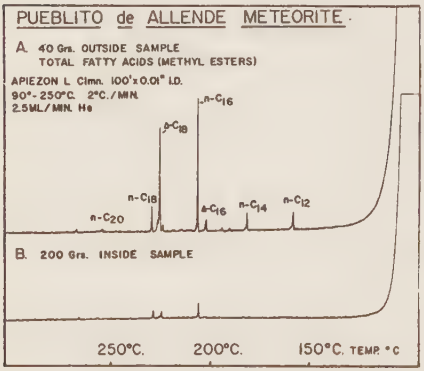


Figure 9

Fractions extraites des couches externes et internes de la météorite de Pueblito de Allende (d'après HAN et al., 1969)

REFERENCES

ABELSON P.H., 1959, Fortschritte, 17, 379.

ABELSON P.H., 1963, Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress, Section I, Paper 41, p.397, Francfort.

BAKER E.G., 1959, Science, 129, 871.

BAKER E.G., 1962, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 46, 76.

BARGHOORN E.S., MEINSCHEIN W.G. et SCHOPF J.W., 1965, Science, 148, 461.

BARGHOORN E.S., et SCHOPF J.W., 1966, Science, 152, 758.

BARGHOORN E.S., et SCHOPF J.W., 1967, Science, 156, 508.

BARTON D.H.R., CARRUTHERS W. et OVERTON K.H., 1956, J. Chem. Soc., 788.

BENDORAITIS J.G., BROWN B.L. et HEPNER L.S., 1962, Anal. Chem., 34, 49.

BENDORAITIS J.G., BROWN B.L. et HEPNER L.S., 1963, Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress, Section V, Paper 15, p.1, Francfort.

BLUMER M., 1960, Nature, 188, 1100.

BLUMER M., MULLIN M.M. et THOMAS D.W., 1963, Science, 140, 974.

BLUMER M., 1965, Science, 149, 722.

BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965a, Science, 147, 1148.

BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965b, Science, 148, 370.

BLUMER M. et SNYDER W.D., 1965c, Science, 150, 1588.

BLUMER M. et COOPER W.J., 1967, Science, 158, 1463.

BOGOMOLOV A.I., KHOTINTCEVA A.I. et PANINA K.I., 1960, Tr. Vses. Nauchn. Issled. Geologorazted. Inst., 6 (155), 194.

BRAY E.E. et EVANS E.D., 1965, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 49, 248.

BURLINGAME A.L., HAUG P., BELSKY T. et CALVIN M., 1965, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 54, 1406.

BURLINGAME A.L. et SIMONEIT B.R., 1968a, Nature, 218, 252.

BURLINGAME A.L. et SIMONEIT B.R., 1968b, Science, 160, 531.

CALVIN M., 1964, Proceedings of the Tenth International Botanical Congress, p. 41.

CARLISLE D.B., 1964, Biochem. J., 90, 1.

CASON J. et GRAHAM D.W., 1965, Tetrahedron, 21, 471.

COLOMBO U., DENTI E. et SIRONI G., 1963, Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress, Francfort, Section I, Paper 28.

COOPER J.E., 1962, Nature, 193, 744.

COOPER J.E. et BRAY E.E., 1963, Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 1113.

CUMMINS J.J. et ROBINSON W.E., 1964, J. Chem. Eng. Data, 9, 304.

DEAN R.A. et WHITEHEAD E.V., 1961, Tetrahedron Letters, 21, 768.

DEAN R.A. et WHITEHEAD E.V., 1963, Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress, Francfort, Section V, Paper 9, p. 261.

DOUGLAS A.G. et EGLINTON G., 1966, dans Comparative Phytochemistry par T. Swain, Academic Press, p. 57.

EGLINTON G., SCOTT P.M., BELSKY T., BURLINGAME A.L. et CALVIN M., 1964, Science, 145, 263.

EGLINTON G., DOUGLAS A.G., MAXWELL J.R., RAMSAY J.N. et STALLBERG-STENHAGEN S., 1966, Science, 153, 1133.

ENGEL A.E.J., NAGY B., NAGY L.A., ENGEL C.G., KREMP G.O.W. et DREW C.M., 1968, Science, 161, 1005.

ERDMAN J.G., 1961, Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 16.

HAN J., SIMONEIT B.R., BURLINGAME A.L. et CALVIN M., 1969, Nature, 222, 364.

HARADA K. et FOX S.W., 1964, Nature, 201, 335.

HAYES J.M., 1967, Geochim. et Cosmochim. Acta, 31, 1395.

HEDBERG, H.D., 1936, Am. Journ. Sci., 31, 241.

HEDBERG, H.D., 1964, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 48, 1755.

HILLS, I.R. et WHITEHEAD E.V., 1966, Nature, 209, 977.

HILLS I.R., WHITEHEAD E.V., ANDERS D.E., CUMMINS J.J. et ROBINSON W.E., 1966, Chem. Com., 752.

HILLS I.R., SMITH G.W. et WHITEHEAD E.V., 1968, Nature, 219, 243.

HODGSON D.W., HITCHON B., TAGUCHI K., BAKER B.L. et PEAKE E., 1968, Geochim. et Cosmochim. Acta, 32, 737.

HOERING T.C., 1964, Carnegie Inst. Year book, 64, 215.

HOERING T.C., 1967, dans Researches in Geochemistry, Vol.2 par P.H. Abelson, p.87, John Wiley Inc.

HUNT J.M., 1961, Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 37.

HUNT J.M., 1962, Proceedings of the International Scientific Oil Conference 1962, Budapest, Hongrie.

HUNT J.M., 1967, dans Developments in Sedimentology 9.B , Carbonates Rocks, par G.V. Chilingar, H.J. Bissel et R.W. Fairbridge, p.225.

HUNT J.M., 1968, World Oil, 167, 140.

JURG J.W. et EISMA E., 1964, Science, 144, 1451.

KNOCHE H. et OURISSON G., 1967, Angew. Chem., 79, 1107.

KNOCHE H., ALBRECHT P. et OURISSON G., 1968, Angew. Chem., 80, 666.

KVENVOLDEN K.A., 1962, Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol., 46, 1643.

LOUIS M.C., 1964, dans Advances in Organic Geochemistry, 1964, p.85, Pergamon Press.

LOUIS M.C., 1968, Revue Inst. Franç. Pétr., 23, 299.

MARTIN R.L., WINTERS J.C. et WILLIAMS J.A., 1963a, Nature, 199, 110.

MARTIN R.L., WINTERS J.C. et WILLIAMS J.A., 1963b, Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress, Francfort, Section V, paper 13, p. 231.

Mc CARTHY E.D. et CALVIN M., 1967, Nature, 216, 642.

Mc LEAN I., EGLINTON G., DOURAGHI-ZADEH K., ACKMAN R.G. et HOOPER S.N., 1968, Nature, 218, 1019.

MEINSCHEIN W.G., 1959, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 43, 925.

MEINSCHEIN W.G., 1965, Science, 150, 601.

MEINSCHEIN W.G., FRONDEL C., LAUR K., MISLOW K., 1966, Science, 154, 377.

MEINSCHEIN W.G., STERNBERG Y.M. et KLUSMAN R.W., 1968, Nature, 220, 1185.

MILLER S.L., 1955, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2251.

MILLOT G., 1964, Géologie des argiles, Masson, p. 53.

MURPHY, Sister M.T.J., Mc CORMICK A. et EGLINTON G., 1967, Science, 157, 1040.

NATTA G., PORRI L., CORRADINI P. et MORERO D., 1958, Chim. Ind. (Milan) 40, 362.

NAGY B. et al., 1964, Nature, 202, 228.

NOMURA M., SCHLEYER von P., et ARZ A.A., 1967, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3657.

NOONER D.W. et ORO J., 1967, Geochim. et Cosmochim. Acta, 31, 1359.

OPARIN A.I., 1957, The Origin of Life, Olivier et Bond, London.

ORO J., NOONER D.W., ZLATKIS A., WIKSTRÖM S.A. et BARGHOORN E.S., 1965, Science, 148, 77.

ORO J. et NOONER D.W., 1967, Nature, 213, 1082.

ORR W.L., EMERY K.O. et GRADY J.R., 1958, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 42, 925.

PHILIPPI G.T., 1965, Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1021.

PONNAMPERUMA C.A., SAGAN C. et MARINER R., 1963, Nature, 199, 222.

PONNAMPERUMA C.A. et PERING K.L., 1967, Geochim. et Cosmochim. Acta, 31, 1350.

ROBINSON R., 1966, Nature, 212, 1291.

RUTTEN M.G., 1962, The Geological Aspects of the Origin of Life on Earth, Elsevier.

SILVERMAN S.R., 1964, dans Isotopic and Cosmic Chemistry, par H. Graig, S.L. Miller et G.J. Wasserburg, p.92, North Holland, Amsterdam.

SMITH P.V. Jr., 1952, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 36, 411.

SMITH P.V. Jr., 1954, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 38, 377.

SOKOLOV V.A., 1957, dans Problems of Formation and Migration of Oil and Gas Deposits, Proceedings LVOV Conf., 1957, Printed Moscow, Gostoptekhizdat, p.59 (1959).

STEVENS N.P., BRAY E.E. et EVANS E.D., 1956, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 40, 975.

STRANSKY K., STREIBL M. et HEROUT V., 1967, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 32, 3213.

STUDIER M.H., HAYATSU R. et ANDERS E., 1968, Geochim. et Cosmochim. Acta, 32, 151.

SYLVESTER-BRADLEY P., 1964, Discovery, May 1964.

TISSOT B., 1966, Rev. Inst. Franç. Petrole, 21, 1621.

TRASK P.D., 1934, dans Problems of Petroleum Geology, p.32, Amer. Assoc. Petrol. Geol.

TRASK P.D., et WU C.C., 1930, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 14, 1451.

TREIBS A., 1934, Annalen, 509, 103.

TREIBS A., 1936, Angew. Chemie, 49, 682.

VERCAEMER M., 1968, Résultats non publiés.

WELTE D.H., 1965, Geol. Rundschau, 55, 131.

WHITEHEAD W.L., 1953, dans Report of progress. Fundamental research on occurrence and recovery of Petroleum, 1952-1953: API Research Project 43-C, p.205.

WICKMAN F.E., 1956, Geochim. et Cosmochim. Acta, 9, 136.

CHAPITRE I

METHODES ET PARTIE EXPERIMENTALE

METHODES ET PARTIE EXPERIMENTALE

Sources de contaminations courantes :

Le travail sur des quantités très faibles requiert des méthodes extrêmement soignées, d'autant plus qu'une bonne partie est constituée par l'analyse de fractions hydrocarbonées, qui sont des contaminants extrêmement répandus.

Un certain nombre de solvants analytiques contiennent des alcanes normaux à poids moléculaires élevés. Le pentane et l'isooctane contiennent des traces de pristane et de phytane (BLUMER et SNYDER,1965). La poussière des laboratoires contient des n-alcanes, comme le montre la Figure 10 (d'après ORO et al.,1966). Les échantillons de roches sont souvent enveloppés dans du papier ou dans de la toile, ou encore dans des sachets en plastique. Tous ces produits d'emballages contiennent des quantités souvent appréciables d'hydrocarbures. HOERING (1967) signale le cas d'un papier journal contenant 1,5% d'une huile extractible au mélange benzène-méthanol, une partie étant des hydrocarbures. Il est fort possible qu'un échantillon puisse être contaminé ainsi, d'autant plus que l'on connait peu de choses sur la diffusion de ces hydrocarbures dans une roche. KORDAN (1965) a mis en évidence des substances fluorescentes provenant de matériel de laboratoire, comme les bouteilles en polyéthylène, les bouchons de caoutchouc, les couvercles en bakelite.

Même des empreintes de doigts contiennent en quantités décelables des amino-acides (HARE,1964; ORO et SKEWES,1965) et des alcanes à poids moléculaire supérieur à n-C_{25} (EGLINTON et al.1964). BIEMANN (1962) a montré que les plastifiants et les silicones étaient des produits de contamination courants en chimie organique et que cela se traduisait par des pics souvent caractéristiques en spectrométrie de masse. BLUMER (1965) a vu son laboratoire contaminé par des esters de l'acide phtalique provenant des filtres du système de chauffage. Des

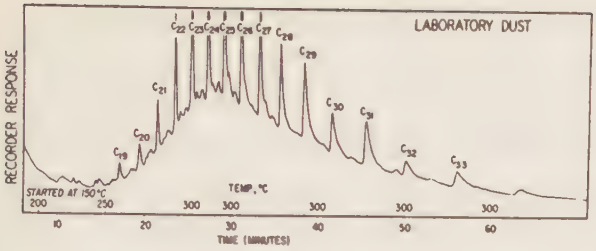


Figure 10 Chromatogramme représentant les alcanes totaux extraits de poussière de laboratoire (d'après ORO et al.1966)

dérivés chlorés, notamment un polychloronaphtalène, ont été isolés par WADSWORTH à partir de la météorite MURRAY, comme le mentionnent BURLINGAME et SCHNOES (1966). Ces derniers pensent qu'il s'agit d'une contamination, car des composés de ce genre sont des constituants courants des cires de sols. Il en est certainement de même des biphényles polychlorés isolés par BRANDT (1967) à partir d'une fougère fossile; ces produits sont utilisés comme fungicides et sont fabriqués industriellement. Ils tombent en chromatographie en phase gazeuse dans la gamme des produits industriels (KNOCHE, 1967).

Ces exemples montrent la facilité avec laquelle des contaminations peuvent se produire. C'est pourquoi une vigilance extrême s'impose et des blancs de contrôle doivent être faits à intervalles réguliers, afin d'éliminer les causes de pollution accidentelle.

Généralités :

Un certain nombre de précautions d'ordre général ont été prises lors de la manipulation de la verrerie et des appareils. Souvent des pinces ou des gants ont été utilisés.

Le lavage de la verrerie a été effectué sous ultrasons (25 kHz à 50°C) à l'aide d'une solution de 1% de détergent 7X (Block) et parfois au mélange sulfochromique. Les pièces ont été longuement rincées à l'eau, puis à un mélange d'acétone et de méthanol distillés (2/1). Enfin elles ont été séchées à l'étuve (120°) et recouvertes ensuite de papier d'aluminium, qui s'est révélé ne contenir que des

quantités négligeables de matière organique, et stockées. Les petites pièces ont été stockées dans des bocaux en verre.

Des pipettes Pasteur (HARSHAW) ont servi au transfert des solutions. Elles ont été préalablement rincées aux solvants redistillés. Le coton chirurgical s'est révélé contenir de faibles traces de matière organique. Il a été extrait au chloroforme redistillé, séché à l'étuve à vide à 110°C et conservé dans des bocaux en verre. Le sable (MERCK, pour analyse) et les pierres à ébullition (grains de carborandum) ont été lavés au benzène et séchés à l'étuve à vide (110°C).

Les solvants ont été évaporés à l'évaporateur rotatif non graissé et l'air entrant, à la fin de l'opération, a été filtré. Une évaporation finale a eu lieu à l'étuve à vide (50°C, 15 minutes), en vue de la pesée des substances. L'évaporation, sous un jet d'azote filtré, de faibles quantités de substances dans de petits tubes chauffés a conduit à des pertes importantes. Ceci a été vérifié en chromatographie en phase gazeuse. Les distributions d'hydrocarbures sont tronquées du côté des plus légers. Un tel fait avait déjà été noté par PEAKE et HODGSON (1966); ils ont ainsi perdu jusqu'à 25% de l'hydrocarbure normal en C_{32}. Cette méthode a donc été abandonnée dans notre laboratoire, mais elle continue d'être utilisée dans quelques autres.

Solvants et produits :

Les solvants MERCK, pour analyse, et FLUKA, purissimum, ont en général été utilisés. Ils ont été redistillés, dans des montages totalement en verre, à travers des colonnes (40 cm de longueur) à moitié remplies de spirales de Wilson. L'eau a également été redistillée. L'isooctane (FLUKA, purum) a été filtré sur une colonne de tamis moléculaire 5 A broyés pour enlever l'eau et les alcanes normaux, puis redistillé. Au début du travail, il a été conservé sur des tamis moléculaires 5 A activés. Ces tamis semblent avoit un effet catalytique très grand et l'isooctane a été retrouvé contaminé par des produits plus lourds après quelques mois. Ultérieurement, l'isooctane n'a donc plus

été conservé sur tamis. Les n-alcanes de référence ont en général été obtenu de sources commerciales. Un certain nombre d'entre eux ont été obtenus grâce à l'obligeance du Dr. EGLINTON. Le tétraméthyl-2,6,10,14 pentadecane (pristane) a été fourni par FLUKA, le phytol par HOFFMAN LA ROCHE, Bâle. Le farnésane a été fourni par le Dr. PESNELLE.L'alcane iso-C_{29} a été synthétisé par le Dr. KNOCHE. Un certain nombre de triterpénoïdes de la famille de l'arborane proviennent de la collection du Dr. NATORI.

Traitement des roches :

La surface des roches a en général été grattée. Puis les roches ont été concassées en morceaux de 3 à 4 cm, soit au marteau et au burin pour les échantillons peu durs, soit dans une assiette en acier placée dans une presse pour les échantillons très durs. Les morceaux ont été lavés à HF d'une part et au benzène-méthanol (3/1) sous ultrasons pendant quelques minutes d'autre part. Puis ils ont été séchés à l'étuve à vide (50°C) et broyés dans un vibrobroyeur (AUREC S.A.) à assiette. L'assiette a été soigneusement lavée à la fin de chaque broyage. Les roches pulvérisées ont été stockées dans des bocaux en verre.

Extraction :

Les poudres ont été extraites le plus souvent sous ultrasons (25 kHz). Cette méthode, qui a été étudiée par Mc IVER (1962), est beaucoup plus efficace et plus rapide que l'extraction continue au soxhlet. Les solvants utilisés ont été : l'éther de pétrole (60-80°), le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (4/1) et surtout le mélange benzène-méthanol (3/1). L'extraction a été faite dans des tubes à centrifuger, utilisant environ 120 ml de solvant pour 50 g de roche et a été, en général, répétée trois fois 20 minutes . 6% environ de l'extrait total étaient contenus dans la 3ème extraction. Les suspensions ont été centrifugées et la liqueur surnageante transvasée et évaporée.

Chromatographie sur colonne :

En général, la silice MERCK (0,05-0,2mm) a été utilisée,

dans certains cas, de l'alumine WOELM neutre. Ces adsorbants contiennent des substances organiques. Ils ont été lavés dans la colonne par le passage de cyclohexane ou d'éther de pétrole redistillés, quand l'intérêt résidait uniquement dans les alcanes de l'échantillon. Dans les cas où on s'intéressait à des constituants plus polaires, la silice a été lavée à un mélange de benzène-méthanol (3/1) à 50°C, séchée et réactivée. Les produits ont, en général, été mis sur colonne avec le solvant le moins polaire possible. Les produits trop peu solubles ont été adsorbés sur silice par évaporation à l'évaporateur rotatif et versés sous cette forme au sommet de la colonne. Les alcanes se retrouvent toujours dans les fractions éluées au cyclohexane ou à l'éther de pétrole. Les rapports adsorbants /produit variaient outre 30 et 100.

Les pétroliers considèrent souvent comme "alcanes" tout ce qui est élué d'une colonne de silice avec du n-hexane, pour des raisons de simplicité d'analyse et de comparaison d'échantillons. Il faut cependant remarquer que, surtout pour les échantillons pauvres en alcanes, les valeurs ainsi obtenues sont beaucoup trop élevées. On élue facilement à l'éther de pétrole, par exemple dans le cas de l'échantillon de Messel, des oléfines et des composés aromatiques, alors que les pétroliers considèrent comme composés aromatiques que tout ce qui est élué d'une colonne de silice au benzène, après élution à l'éther de pétrole. Or, dans le cas du schiste de Messel, on élue au benzène, entre autres, des esters et des cétones, mais pratiquement pas de composés aromatiques!

Désulfuration :

Un certain nombre d'échantillons contiennent du soufre. La majorité de ce soufre se retrouve avec les hydrocarbures dans les fractions chromatographiques éluées au cyclohexane. BLUMER (1957) a proposé d'éliminer le soufre en utilisant une colonne de cuivre actif spécialement préparé. Un procédé un peu différent de celui de BLUMER a été utilisé. Du cuivre réduit (PROLABO) a été décapé et réactivé en le laissant quelques minutes dans une solution d'acide chlorhydrique

concentré (MERCK, pour analyse). Le cuivre est ensuite longuement lavé à l'eau distillée, puis aux solvants organiques et placé dans une colonne. Le cuivre noircit lors du passage de l'échantillon dissous dans l'éther de pétrole et contenant du soufre.

Chromatographie en couche mince :

En couche mince analytique, les plaques MERCK ont été utilisées, mais parfois aussi des plaques préparées au laboratoire (0,25mm de silice MERCK H). La révélation a été faite par fluorescence à la lampe ultra-violette (254 mμ) et par carbonisation, par pulvérisation à une solution à 50% d'acide sulfurique et chauffage à 120°C.

En couche mince préparative uniquement des plaques faites au laboratoire ont été utilisées. L'épaisseur était en général 0,75mm, mais pouvait descendre jusqu'à 0,25mm pour les échantillons contenant peu de substance. Les silices H et HF_{254} de MERCK ont été essayées. La meilleure révélation a été obtenue avec la silice H, pulvérisée, après élution, avec une solution à 0,1% de Dichloro-2,7 fluoresceine MERCK, pour analyse, et examinée sous UV. Les plaques ont été prélavées à l'acétate d'éthyle redistillé, par montée du solvant jusqu'au bord de la plaque, et réactivées après grattage de la bande supérieure. La propreté des plaques ainsi prélavées a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse, après grattage de la silice et extraction aux solvants (éther de pétrole, éther).

Tamis moléculaires :

Les tamis moléculaires 5 Å (LINDE Co) en granulés de 1/16 de pouce ont été lavés au soxhlet avec du n-pentane (FLUKA pour UV), séchés et activés par chauffage à 340° environ dans une ampoule de verre, pendant une trentaine d'heures à pression ordinaire, puis quelques heures sous le vide d'une pompe à palette (1mmHg). Cette dernière phase enlève encore une grande quantité d'eau. Les tamis sont refroidis sous vide, puis mis en ampoules scellées. La séparation quantitative des n-alcanes, à partir d'un mélange complexe d'hydrocarbures, par tamis

moléculaires 5 Å, a été mise au point par O'CONNOR et al. (1962). On utilise des rapports tamis/produit allant de 20 à 100 et l'isooctane comme solvant. On laisse environ une nuit sous reflux. Puis la solution est enlevée à la pipette et les tamis sont lavés dans un petit extracteur soxhlet pendant quelques heures. La solution précédente, contenant les alcanes ramifiés, additionnée du solvant de lavage, est évaporée et si le produit obtenu contient quelques impuretés mécaniques, il est filtré sur une petite colonne de silice, en solution dans l'éther de pétrole. Les tamis, dans lesquels sont inclus les n-alcanes, sont dissous à l'acide fluorhydrique (solution à 20%) dans un bécher en téflon, et la solution obtenue est extraite à l'éther de pétrole ou au benzène. La solution organique est filtrée sur une petite colonne, contenant du carbonate de sodium anhydre (MERCK, pour analyse) au dessus d'un peu de silice, après prélavage par du benzène, puis elle est évaporée.

Un blanc a été fait, utilisant 20g de tamis. Il ne permet pas l'isolement de quantités d'alcanes détectables en chromatographie en phase gazeuse.

L'efficacité de la méthode a été testée sur un mélange contenant 99,5mg de pristane et 81mg de n-octacosane; 5g de tamis ont été utilisés. Après chauffage sous reflux d'isooctane (une nuit), lavage des tamis au soxhlet (6 heures), on récupère 99mg de pristane, pur en chromatographie en phase gazeuse. La fraction incluse dans les tamis est récupérée après dissolution des tamis et extraction au benzène. On obtient 64mg, c'est-à-dire environ 80%, après 40 heures d'extraction. Cette fraction est pure en chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographie en phase gazeuse analytique :

La plupart du travail analytique sur les alcanes a été effectué sur un chromatographe PERKIN-ELMER 226. La colonne à remplissage la plus utilisée, surtout pour les travaux en programmation de température, était à 1,5% de SE 30 sur AEROPAK 30, 80/100 mesh, 1,80m, Ø 3mm. Le programme utilisé allait, en général, de 100 à 300°C, à raison

de 6,25°C par minute, et le débit était 30ml Helium/minute. La détection est à ionisation de flamme. Les températures d'injection variaient entre 270 et 300°C et celle du détecteur était fixée à 190°C. Quelques travaux ont été effectués sur le Fractomètre F 20 PERKIN-ELMER, avec une colonne identique à celle décrite ci-dessus. Occasionnellement, un VARIAN-AEROGRAPH 1200 a été utilisé, notamment pour des composés plus polaires que les alcanes (colonnes à 3% SE 30, 2% OV 17). Toutes les pastilles d'injection essayées dégageaient des produits aux températures utilisées. Elles ont été traitées dans un sublimateur à 250°, sous le vide d'une pompe à palettes, jusqu'à élimination de toutes les impuretés volatiles.

Des colonnes capillaires ont été utilisées sur l'appareil PERKIN-ELMER 226 pour tester la pureté des produits et comparer les substances. Les colonnes capillaires imprégnées de SE 30 n'ont eu qu'une durée de vie assez faible. Il semble qu'elle soit due à des défauts de fabrication des échantillons de SE 30 utilisés par le fabricant. Les autres colonnes utilisées étaient imprégnées d' Apiezon L, de Polysev (Applied Sciences Laboratories) et de Carbowax 20M. Leur longueur était de 45 m, leur diamètre intérieur de 0,25mm. Le débit était de l'ordre de 2ml d'Hélium/mn et le diviseur sur l'entrée de 1/300 environ. Une des colonnes imprégnées de SE 30 avait des dimensions différentes : 60m, Ø 0,5 mm; le débit était de 6ml/minute et le diviseur d'environ 1/55.

Chromatographie en phase gazeuse préparative :

L'instrument utilisé était un VARIAN-AEROGRAPH 1200 à Ionisation de flamme. L'appareil était équipé d'un diviseur avant le détecteur, ce qui permettait de faire du travail micropréparatif. La plupart des séparations ont été effectuées sur des colonnes de 3% SE 30 sur Gas Chrom Q, 80/100 mesh; de longueur 3m ou 6m; de diamètre 6mm. Le débit était de 60 à 80 ml par minute. La température d'injection était de 270 à 300°C, celle de détection de l'ordre de 250°C.

Pour des composés de volatilité moyenne (entre C_{13} et C_{20})

la récupération a été faite à l'aide de tubes capillaires en verre, longs de 10cm, raccordés à la sortie de l'appareil. Un bout de capillaire a ensuite été scellé à la flamme et le produit descendu au fond du capillaire à l'aide de quelques microlitres de solvant. Puis le capillaire a été fermé à la flamme et le produit a pu ainsi être conservé en vue d'un usage ultérieur, soit en chromatographie en phase gazeuse (surtout sur colonnes capillaires), soit en spectrométrie de masse.

La récupération des composés à poids moléculaire élevé pose des problèmes, à cause de la formation d'aérosols. Nous avons utilisé une méthode mise au point par FALES et al. (1962) sur les stéroïdes. Elle utilise l'argon comme gaz vecteur. On place à la sortie de l'appareil des pièges en verre en U, plongeant dans l'azote liquide. L'argon est condensé et entraîne les particules qui sont sous forme d'aérosols. Le débit gazeux de sortie est nul. L'évaporation lente de l'argon laisse le produit dans le piège. La récupération par cette méthode est très efficace.

Spectrométrie :

Les spectres ultraviolets ont été pris sur un appareil BECKMAN DK 2 , Les spectres infra-rouge sur un appareil BECKMAN IR-8 · L'utilisation d'un condenseur de faisceau a permis d'obtenir des spectres raisonnables sur une quinzaine de microgrammes de produit. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été faits sur un appareil VARIAN A 60.

Spectrométrie de masse :

La plupart des spectres ont été mesurés sur un appareil CEC-21-110 chez GEIGY AG à Bâle, en introduction directe, avec un voltage d'ionisation de 70 eV. Quelques spectres ont été mesurés sur le TH-208 de l'Institut de Chimie dans les mêmes conditions. Les spectres résiduels ont toujours été vérifiés avant chaque spectre.

Chauffage en ampoules :

Des ampoules en verre (20cm x 2cm) ont été utilisées pour

le chauffage des roches. Elles ont été scellées sous vide et sous azote. Les quantités de roches finement broyées ne dépassaient jamais 10g. Le chauffage des ampoules a été effectué dans les fours réglés par thermistance (précision de l'ordre de quelques degrés aux températures utilisées).

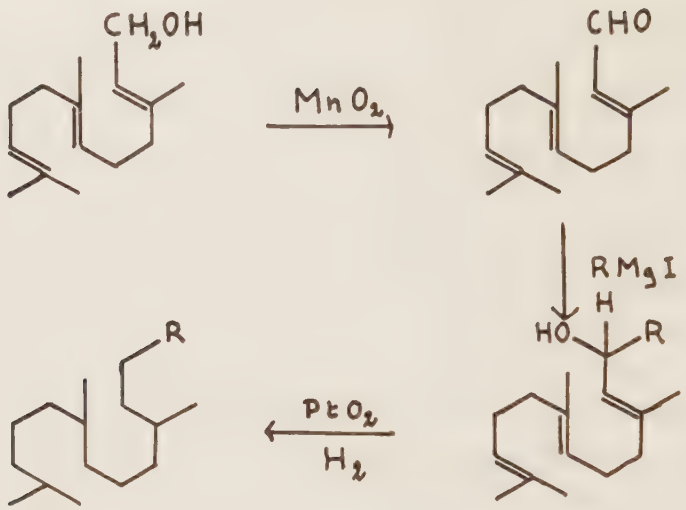
Expériences de contrôle :

Du quartz rose, fourni par l'Institut de Géologie, a été traité selon les méthodes décrites. 200g de poudre ont été extraits; l'extrait a été contrôlé en chromatographie en phase gazeuse et ne contenait pas de produits dans la gamme qui nous intéresse. Une expérience analogue avec du verre de laboratoire, broyé et extrait selon les méthodes usuelles, s'est également révélée négative.

Préparation des composés isoprénoïdes :

L'isoprénoïde en C_{15} (Farnésane) a été préparé par le Dr. PESNELLE à partir du farnésol; il était pur en chromatographie en phase gazeuse. L'isoprénoïde en C_{19} (Pristane) provient de FLUKA (practicum) . Il a été purifié essentiellement par chromatographie sur colonne de silice; sa pureté a ensuite été vérifiée par chromatographie sur couche mince au nitrate d'argent et par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire)..

* Isoprénoïde en C_{16} : Triméthyl-2,6,10 tridécane :



R = Me, Et, n-Pr

Le farnésol commercial a été purifié par chromatographie sur colonne de silice. 1g de farnésol purifié a été traité dans l'éther de pétrole (25ml), sous reflux et sous azote, avec 5g de bioxyde de manganèse MnO_2 (MERCK, pour analyses). La formation du farnésal est très rapide. La réaction peut être suivie sur plaque et est quantitative au bout de quelques heures (IR, RMN). Le réactif de Grignard CH_3MgI a été préparé en ajoutant 320 ml de CH_3I dans l'éther anhydre, à 120mg de Mg dans l'éther anhydre. Une solution de 857mg de farnésal dans l'éther a été ajoutée à la solution de CH_3MgI. Après quelques heures de reflux, on rajoute de l'eau avec un peu de glace; on lave la solution éthérée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis de métabisulfite de sodium. On termine par un lavage avec une solution de bicarbonate de sodium, suivi d'un lavage à l'eau et d'un séchage sur sulfate de sodium.

On obtient, après purification sur colonne, 652mg d'alcool en C_{16} (plaque, IR, RMN). L'hydrogénolyse et l'hydrogénation sont faites sur 600mg d'alcool en C_{16}, dans 10-12 ml d'un mélange $CH_3OH/AcOH$ (3/1), avec 450mg de PtO_2 comme catalyseur. Après quelques heures l'hydrogénation est terminée et on obtient, après purification sur plaque préparative 252mg d'hydrocarbure saturé (contrôle sur plaque à $AgNO_3$). Cet hydrocarbure est pur en chromatographie en phase gazeuse. Le spectre de masse (m/e = 226; 183; 141; 113) a montré qu'il s'agissait bien de l'isoprénoïde régulier en C_{16} (Triméthyl-2,6,10 tridécane).

* Isoprénoïdes en C_{17} et C_{18} : Triméthyl-2,6,10 tétradécane et Triméthyl-2,6,10 pentadécane.

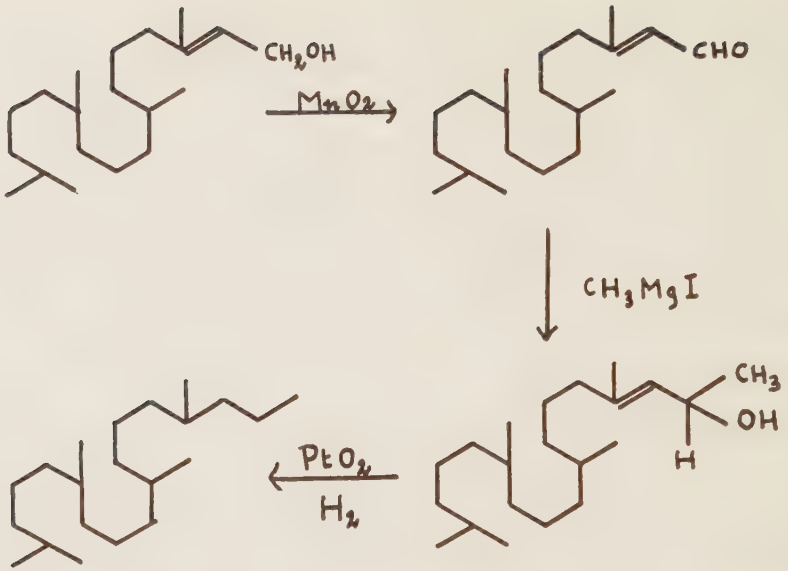
Ces composés ont été préparés, selon les mêmes méthodes que l'isoprénoïde en C_{16}, en utilisant les bromures d'éthyle magnésium et de n-propyle magnésium à la place de l'iodure de méthyle magnésium.

* Phytane : Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane :

Ce composé a été préparé à partir de phytol purifié par chromatographie sur colonne de silice. L'hydrogénolyse, opérée dans les mêmes conditions que celle décrite pour la préparation de l'isoprénoïde en C_{16}, conduit directement au phytane pur en chromatographie gazeuse.

* Isoprénoïde en C_{21} : Tétraméthyl-2,6,10,14 heptadecane :

Ce composé a été préparé de façon analogue au composé en C_{16}, en utilisant le phytol comme composé de départ au lieu du farnésol.



Acétylations :

Elles ont été effectuées à 50°C environ en utilisant de l'anhydride acétique et de la pyridine redistillés. Elles étaient pratiquement complètes après une douzaine d'heures.

Préparation de l'arborinone :

Elle a été faite à partir de l'acétate d'isoarborinol, selon la méthode utilisée par VORBRÜGGEN et al. (1963). 4mg environ d'acétate d'isoarborinol ont été chauffés sous reflux pendant quelques heures avec une solution de 5% de KOH dans l'éthanol. La solution additionnée d'eau a été extraite à l'éther et séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation, il reste 4mg environ d'isoarborinol, qui est dissous dans du benzène et oxydé en utilisant quelques ml d'une solution de 500mg de CrO_3 dans 10ml d'eau et 60ml d'acide acétique. Au bout de 24 heures, on lave la phase organique à l'eau et à une solution saturée de $NaHCO_3$, on sèche sur $MgSO_4$ et on évapore le solvant. Le résidu cristallisé (3-4mg) est purifié par chromatographie en couche mince . Il donne, après recristallisation dans l'hexane, un point de fusion de 212-214°

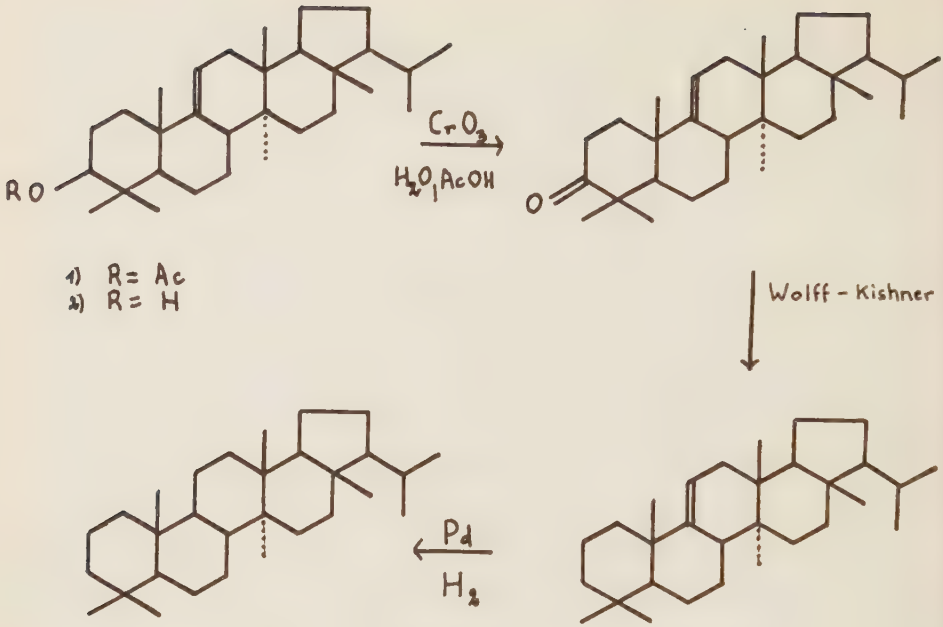
(décrit: 214-214,5°). Il n'y a qu'un pic en chromatographie en phase gazeuse (SE 30). Le spectre de masse correspond à celui décrit dans la littérature : m/e = 424, 409, 339, 271, 257, 245.

Préparation de l'arborène :

L'arborène a été préparée à partir de l'arborinone par réduction de WOLFF-KISHNER (méthode décrite par VORBRÜGGEN et al,1963). 2mg environ d'arborinone, 1,5ml de diéthylèneglycol, 2ml de n-butanol et 0,2 à 0,3ml d'hydrazine hydratée à 98% ont été chauffés sous reflux au bain d'huile pendant 20 h, sous azote. Après refroidissement, on rajoute environ 30mg de KOH broyée; on distille jusqu'à 225°C et on maintient 5 h à cette température. On refroidit, ajoute de l'eau et extrait à l'éther; on lave à H_2SO_4 2N, à l'eau et on sèche sur $MgSO_4$. La réaction est à peu près quantitative sur plaque. On fait une petite plaque préparative sur silice imprégnée de nitrate d'argent, car les réactifs contiennnent toujours de faibles quantités d'alcanes. On obtient environ 2mg d'un composé F = 247-248°C (littérature: 247-247,5°C par VORBRÜGGEN, 1963), pur en chromatographie en phase gazeuse (SE 30) et dont le spectre de masse est conforme à la littérature (m/e = 410, 395, 325, 257, 243, 231).

Préparation de l'arborane :

L'arborane a été préparé à partir de l'arborène. 1mg environ d'arborène a été hydrogéné à pression ordinaire avec 80mg de charbon à 10% de palladium, dans l'acétate d'éthyle pendant cinq h. Une plaque préparative donne environ 0,5mg d'un composé saturé contenant quelques impuretés en chromatographie en phase gazeuse (SE 30) et dont la masse (412) en spectrométrie de masse correspond à l'arborane (m/e = 412, 397, 327, 257, 191).


RO
CrO_3
H_2O, AcOH
O
1) R = Ac
2) R = H
Wolff - Kishner
Pd
H_2

REFERENCES

- BIEMANN K., 1962, Mass Spectrometry, Mc Graw-Hill, New York.
- BLUMER M., 1957, Anal. Chem., 29, 1039.
- BLUMER M. et SNYDER W.D., 1965, Science, 150, 1588.
- BLUMER M., 1965, Contamination Control, 4, 13.
- BRANDT R., 1967, Résultats non publiés.
- BURLINGAME A.L. et SCHNOES H.K., 1966, Science, 152, 104.
- EGLINTON G., SCOTT P.M., BELSKY T., BURLINGAME A.L., RICHTER W. et CALVIN M., 1964, dans Advances in Organic Geochemistry, 1964, par G.D. Hobson et M.C. Louis, Pergamon Press.
- FALES H.M., HAAHTI E.O.A., LUUKKAINEN T., VAN DEN HEUVEL W.J.A. et HORNING E.C., 1962, Anal. Biochem., 4, 296.
- HAMILTON P.B., 1965, Nature, 205, 284.
- HARE P.E., 1964, Carnegie Inst. Wash. Year Book, 64, 232.
- HOERING T.C., 1967, dans Researches in Geochemistry, vol.2, par P.H. Abelson, John Wiley & Sons, Inc.
- KNOCHE H., 1967, Résultats non publiés.
- KORDAN H.A., 1965, Science, 149, 1382.
- Mc IVER R.D., 1962, Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 343.
- O'CONNOR J.G., BUROW F.H. et NORRIS M.S., 1962, Anal. Chem., 34, 82.
- ORO J., et SKEWES H.B., 1965, Nature, 207, 1042.
- ORO J., NOONER D.W., ZLATKIS A. et WIKSTRÖM S.A., 1966, dans Life Sciences and Space Research, Vol.IV, Spartan Books Washington, 1966.
- PEAKE E. et HODGSON G.W., 1966, Journal Amer. Oil Chemists Soc., 43, 215.
- VORBRÜGGEN H., PAKRASHI S.C. et DJERASSI C., 1963, Annalen, 668, 57.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DIAGENESE DANS UNE SERIE SEDIMENTAIRE EPAISSE (LOGBABA, CAMEROUN)

L'étude de la diagénèse de la matière organique dans les sédiments peut être abordée de deux façons. Il y a, d'une part, les expériences de laboratoire, dans lesquelles on fait en général subir une évolution artificielle, par effet thermique, à des sédiments peu évolués. Ces maturations peuvent, bien sûr, donner une idée des phénomènes qui se passent, confirmer certaines hypothèses. Mais elles ont l'inconvénient de s'écarter par trop des conditions naturelles auxquelles le sédiment est soumis durant sa diagénèse. En effet, elles se font en général dans des ampoules ou des autoclaves, où les mouvements de fluide ne peuvent pas se faire, où la compaction n'est pas la même, où surtout il a fallu remplacer ce facteur géologique fondamental qu'est le temps par une augmentation assez forte de la température. Les études sur des échantillons "naturels" provenant des bassins sédimentaires, d'autre part, assurent que les échantillons étudiés ont subi une diagénèse véritable. Elles ont à leur tour un certain inconvénient. En effet, il subsiste en général une inconnue: est ce que les sédiments diagénétisés avaient au départ la même composition minérale et organique que les sédiments non-évolués, auxquels on les compare ? C'est un problème géologique très délicat, car les bassins sédimentaires sont la plupart du temps hétérogènes, la composition d'un sédiment pouvant varier parfois sur quelques mètres ou quelques centimètres. Aussi faut-il dans ces études des garanties d'homogénéité lithologique et géochimique très grandes.

I. Etudes antérieures :

Le rôle de l'augmentation de température et de l'enfouissement n'a été envisagé que par quelques auteurs sur un petit nombre de cas.

HUNT (1962) cite l'exemple d'une intrusion basaltique à travers une formation de schiste bitumineux dans la bassin de Karroo (Union sud-Africaine). Il observe une très forte genèse d'hydrocarbures, surtout d'alcanes, près du contact où la température a été la plus élevée. Les valeurs diminuent fortement, quand on s'éloigne, pour tomber

dans les valeurs normales à quelques mètres.

BRAY et EVANS (1965) ont observé une augmentation de la quantité de paraffines, ainsi qu'une diminution de la prédominance des alcanes à nombre de carbone impair (CPI) dans l'Eagle Ford Shale d'âge crétacé du Texas, quand ils passent des échantillons non enfouis, à ceux qui ont connu un enfouissement de 1200m.

ROBINSON et al. (1965) ont étudié les variations dans la composition des alcanes dans des carottes de forage du schiste de Green River portant sur une différence de profondeur de 300m. Ils constatent une augmentation de bitume avec la profondeur et surtout, une augmentation de pourcentage des alcanes dans ce bitume, accompagnée d'une diminution du CPI et d'une légère variation dans la composition des composés isoprénoïdes.

Les deux principales études qui ont été faites sur des bassins sédimentaires sont celles sur le Bassin de Paris par LOUIS (1964), LOUIS et TISSOT (1967) et sur les bassins de Los Angeles et de Ventura par PHILIPPI (1965).

La première a été effectuée sur des sédiments du Toarcien du bassin de Paris. Par le jeu de la subsidence la formation toarcienne s'est trouvée plus ou moins enfouie, affleurant sur le bord du bassin elle se rencontre, au centre, à une profondeur de 2500m. Ce sont donc des échantillons d'âge constant, provenant de profondeurs différentes, qui ont été étudiés.

A partir de 1400m, ce qui correspond à une température de 60°C environ, les échantillons présentent une augmentation sensible des rapports extrait au chloroforme/ C organique total et hydrocarbures saturés/ C organique total. Cette augmentation se poursuit jusqu'à la profondeur maximale de 2500m, indiquant une genèse de matière organique, notamment d'hydrocarbures (figure 11).

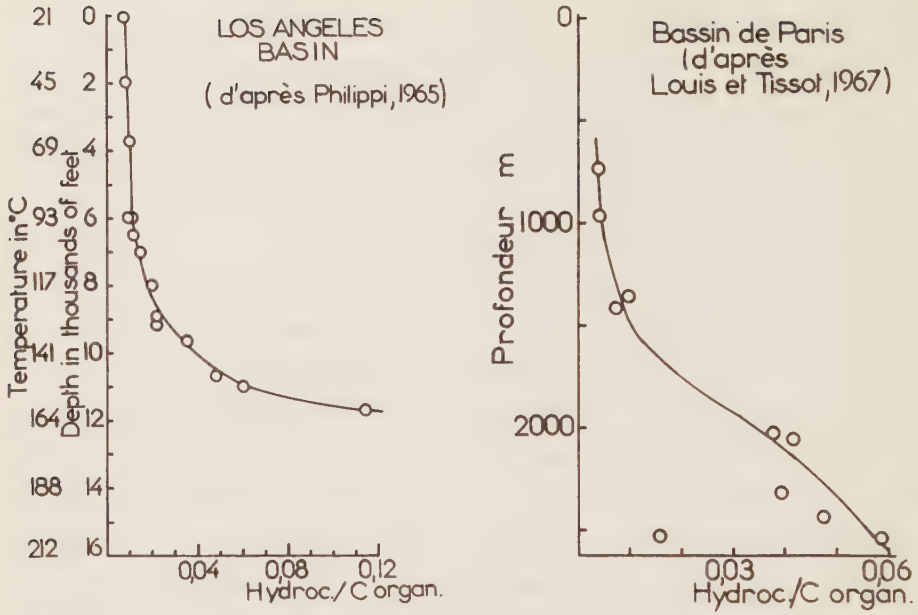


Figure 11: Variation du rapport Hydrocarbures saturés/Carbone organique total avec la profondeur dans le cas du bassin de Los Angeles et du Bassin de Paris.

L'étude de PHILIPPI a été faite sur des carottes de forage, c'est-à-dire que des échantillons provenant de profondeurs différentes, mais appartenant à des formations d'âges différents. La figure 11 montre, dans le cas du bassin de Los Angeles, une très nette augmentation de la concentration en hydrocarbures saturés à partir de 2400m de profondeur, correspondant à une température de 115°C. Cette augmentation s'accompagne d'une variation dans la distribution des alcanes normaux allant dans le sens d'une diminution du CPI. Aux profondeurs inférieures à 2400m il y a une forte prédominance des alcanes normaux à nombre de carbone impair, de C_{27} à C_{33}. A 3300m de profondeur et au delà, la distribution dans les

roches avoisine celle des pétroles trouvés dans le bassin.

II. Données géologiques :

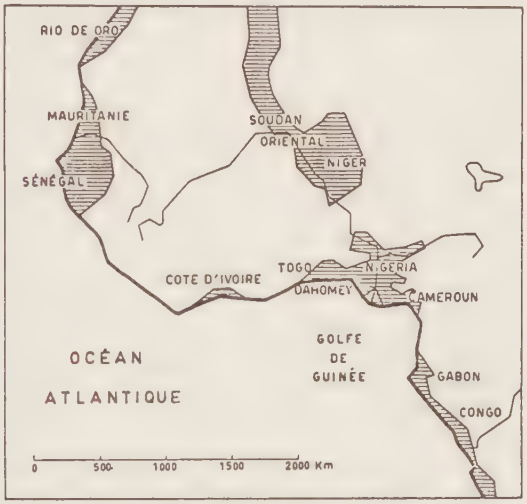


Figure 12: Bassins crétacés et tertiaires d'Afrique occidentale (d'après Millot, 1964).

Les forages, qui ont fourni les échantillons sur lesquels le présent travail a eu lieu, ont été effectués à Log Baba à quelques centaines de mètres les uns des autres, à une dizaine de kilomètres au sud est de Douala, Cameroun. La Société de Recherche et d'Exploitation de Pétrole du Cameroun (SEREPCA), par l'intermédiaire du bureau de recherches du Pétrole (BRP) a confié l'étude des minéraux argileux de ces forages au laboratoire de géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg. L'histoire géologique du Bassin de Douala, ainsi que les résultats de l'analyse des argiles, ont incité à entreprendre une étude de la matière organique (DUNOYER DE SEGONZAC, 1964).

L'histoire géologique du bassin de Douala a été étudiée par REYRE (1964). Il semble que la sédimentation ait débuté à l'Albien

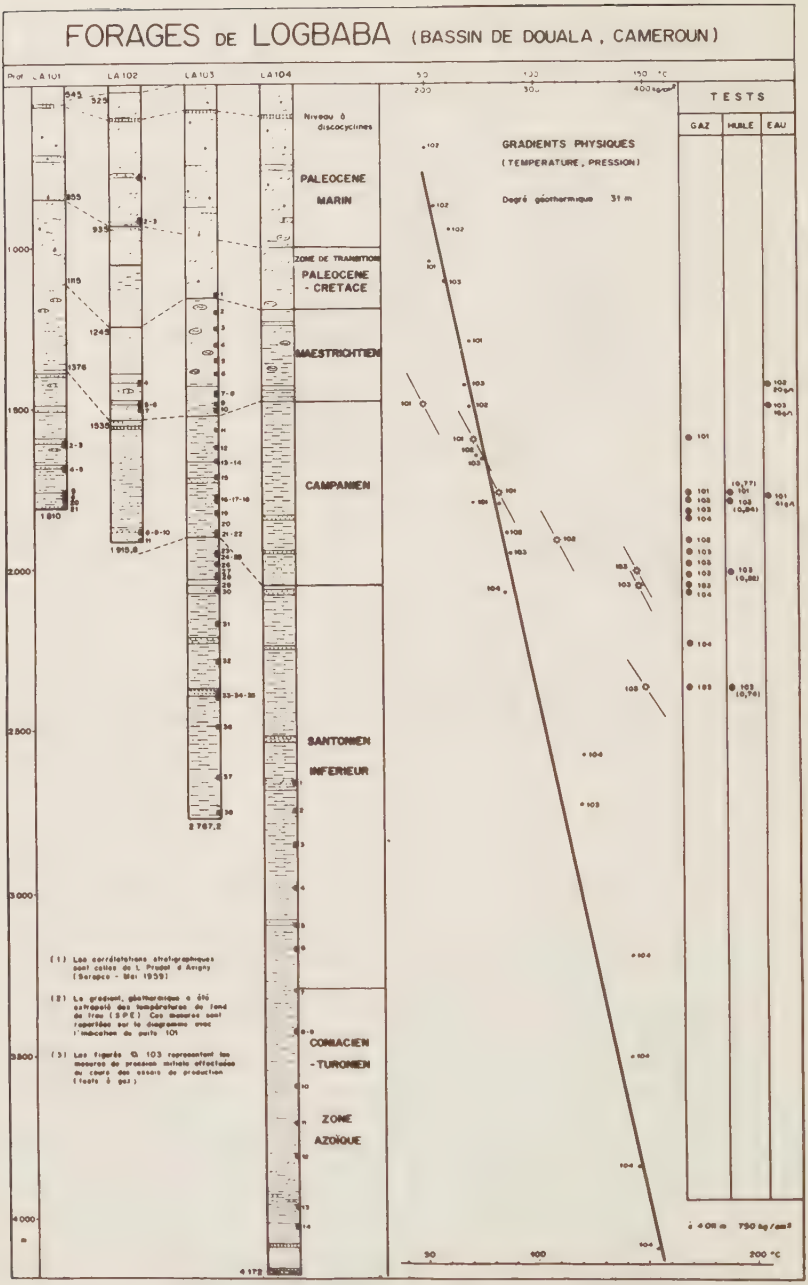


Figure 13: Forages Log baba.

Figure 14: Minéraux argileux des forages de Log baba (d'après Dunoyer de Segonzac, 1969).

par une série continentale azoïque, dite "grès de base". Après l'apparition des faciès néritiques et marins au Turonien et au Santonien, le bassin de Douala s'est individualisé au Santonien, au Campanien et au Maestrichtien, en une zone marine subsidente alimentée au nord-est par l'érosion puissante qui accompagne le soulèvement des plateaux de l'Adamoua.

La série traversée par les forages de Log Baba présente une composition lithologique très monotone. Il s'agit de haut en bas d'argilites silteuses interrompues par de petits bancs gréseux. La teneur moyenne en argile des échantillons est de 70%. L'étude en lames minces, par DUNOYER de SEGONZAC (1964), a permis de controler la régularité des conditions sédimentologiques. Les minéraux argileux ont été étudiés en détail par DUNOYER de SEGONZAC (1964 et 1969) (figures 13 et 14).

Dans la partie supérieure de la formation, entre 900 et 1200 m, la fraction argileuse est formée d'un mélange, à parts sensiblement égales, de montmorillonite, de kaolonite et de mica détritique. Avec la profondeur, cette composition change progressivement. Dès 1400 m à 1500 m (70°C, 200 kg/cm^2) la montmorillonite disparait. Elle est remplacée par des édifices interstratifiés gonflants de type 10-14 μ, qui se chargent de plus en plus de feuillets à 10 Å, pour aboutir finalement vers 3500 à 4000 m à une illite assez bien cristallisée. Les autres

minéraux évoluent également, puisque les micas détritiques, comme la kaolinite, diminuent, puis disparaissent, tandis que vers 2500 m apparait timidement la chlorite, nettement affirmée à 4000 m. Ainsi l'évolution diagénétique de la fraction argileuse, conduit, d'un mélange où dominent montmorillonite et kaolinite, à une association d'illite et de chlorite.

L'examen au microscope électronique de la fraction inférieure à 2 µ révèle un aspect très uniforme du haut en bas de la série. Les analyses de la fraction minérale restent très constantes et viennent confirmer la monotonie de faciès indiquée par l'étude de lames minces. La capacité d'échange cationique des argiles diminue avec l'enfouissement, ce qui est une autre preuve de la fermeture progressive des minéraux de la séquence montmorillonite-illite.

Les mesures de pH sur roche totale broyée et mise en solution confirment par leur basicité le caractère marin franc de la sédimentation.

Cette étude minéralogique et chimique minutieuse permet de dégager ici quelques uns des caractères essentiels de la série du crétacé supérieur de Log Baba :

- elle est assez épaisse pour que la température et la pression soient relativement élevées à la base (155°C, 650kg/cm^2);
- sa composition lithologique et chimique reste monotone;
- malgré son épaisseur, la série a été déposée dans un temps relativement court à l'échelle géologique;
- la diagénèse de la fraction minérale y est démontrée et aucun phénomène de métamorphisme n'est venu surimposer ses effets.

Si on ajoute à ces caractères, que cette série a été carottée à différents niveaux, et que les échantillons ainsi extraits sont assez riches en matière organique pour permettre l'analyse, on peut conclure que le crétacé supérieur de Log Baba est une série particulièrement favorable, offrant le maximum de garanties. Elle permet, en effet, de penser que les variations de la matière organique sont le résultat de l'action d'une diagénèse par enfouissement.

On voit immédiatement les avantages d'une telle étude sur les deux exemples cités ci-dessus, la bassin de Paris et les bassins de Los Angeles et Ventura. Si le Toarcien inférieur du bassin de Paris présente éventuellement des garanties d'homogénéité un peu supérieures, la profondeur maximale est limitée à 2400m, alors qu'à Log Baba on descend à plus de 4000m. Les bassins de Los Angeles et Ventura descendent bien à plus de 4000m, mais ils sont loin de présenter l'homogénéité de la série sédimentaire du bassin de Douala. Il s'agit d'autre part de sédiments plus jeunes et c'est là un inconvenient, comme on le verra un peu plus loin.

III. Résultats et discussions :

Seize échantillons de carottes (100 à 200g) prélevés à intervalles réguliers sur toute la profondeur des forages (-800m à -4000m), ainsi qu 'une huile ont été étudiés selon les méthodes décrites. Les études détaillées ont surtout porté sur les alcanes qui sont, comme nous l'avons vu, des indicateurs de diagénèse très précis. Les alcanes totaux ont été obtenus par chromatographie sur colonne de silice et , si nécessaire, par chromatographie en couche mince préparative. Ils ont été désulfurés sur cuivre. Ils ont ensuite été séparés sur tamis moléculaires en n-alcanes et alcanes ramifiés et cycliques. Toutes ces fractions ont été analysées en chromatographie en phase gazeuse. Des alcanes individuels ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative et identifiés par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires par comparaison avec des échantillons de référence.

CONNAN (1967) étudiant quelques échantillons de Log Baba, trouve que les "carbone ratio" (CR/CT), qui mesurent le rapport du carbone résiduel après chauffage à 900°C sous azote au carbone organique total, diminuent avec l'enfouissement, ce qui va dans le sens d'une maturation des sédiments. Ce résultat confirme ceux de KUBLER et al (1965) obtenus sur un nombre plus grand d'échantillons.

Les extractions ont été faites au mélange benzène-méthanol (3/1). Les extraits totaux obtenus, soufre compris, sont en général des huiles brunes. Le méthanol entraîne parfois des quantités importantes de sels minéraux. Cela était notable dans le cas de l'échantillon 104-2, mais surtout pour 103-37.

Les alcanes totaux présentent un aspect cireux entre 1500m et 2500m de profondeur. Au dessus de 1500m et en dessous de 2500m ils sont liquides.

Le Tableau V présente les principaux résultats. Le carbone organique total varie relativement peu le long de la série. Il est de l'ordre de 1 à 2% et varie de façon quelconque. Cela signifie que la sédimentation varie à petite échelle, d'une couche à l'autre, mais qu'elle est constante à l'échelle de la formation toute entière.

1. Courbes général es :

Les teneurs en alcanes totaux et les rapports alcanes totaux/carbone organique total en fonction de la profondeur d'enfouissement ont été représentés sur les figures 5 et 6, en compagnie de la courbe de température de la série. Le gradient géothermique d'environ 3,2°C/100m est du même ordre de grandeur que celui du bassin de Paris. Les bassins de Los Angeles et de Ventura étudiés par PHILIPPI voyaient leur température augmenter de 3,9°C et 2,7°C/100m respectivement. Les courbes présentent plusieurs traits caractéristiques qui doivent être commentés successivement.

1,1) Teneurs en alcanes dans les couches supérieures :

Les couches supérieures sont très peu diagénétisées, comme vient le confirmer la présence de montmorillonite pure. En fait, on peut presque assimiler ces sédiments à des sédiments récents et, dès lors, comparer leurs teneurs en alcanes totaux à celles de ces derniers. BLUMER et SNYDER (1965) citent le cas de deux sédiments récents, l'un provenant du Wilkinson Bas in, au large du Massachusetts, et l'autre

Référence	Profondeur (m)	C_R/C_T	C Total % sur roche décarbonatée	Extrait total % C_6H_6/MeOH 3/1	Alcanes Totaux (ppm)	Alcanes Totaux / Carbone Total	Alcanes ramifiés et cycliques (ppm)	n-Alcanes (ppm)	Ramifiés / n-Alcanes	Pristane / $n\text{-}C_{17}$
LA 102-1	775		0,36	0,082	10	0,0028	9	1	9	7
LA 102-3	910		0,76	0,093	10	0,0013	9	1	9	7
LA 103-2	1200	0,62	1,46	0,149	18	0,0012	16	2	8	7
LA 103-9	1500		1,30	0,075	90	0,0069	60	30	2	5
LA 102-7	1500	0,64	1,06	0,085	79	0,0075	52	27	1,9	5
LA 103-20	1875	0,62	1,87	0,123	235	0,0126	122	113	1,1	2
LA 103-23	1945		1,73	0,185	660	0,0380	370	290	1,3	1
LA 103-31	2170	0,75	1,38	0,184	550	0,0400	351	199	1,7	1
LA 103-35	2375		1,26	0,066	220	0,0175	120	100	1,2	0,5
LA 103-36	2500	0,78	1,41	0,119	410	0,0290	223	187	1,1	0,7
LA 103-37	2645		1,54	0,090	100	0,0065	50	50	1,0	0,6
LA 104-2	2740	0,77	1,21	0,020	20	0,0017	15	5	3	0,5
LA 104-3	2850	0,75	1,25	0,004	5	0,0004	3	2	1,5	0,7
LA 104-6	3150	0,77	2,02	0,003	3	0,0002	2	1	2	0,7
LA 104-8	3450	0,80	1,21	0,005	10	0,0008	7	3	2,3	0,7
LA 104-14	4025	0,76	0,50	0,005	5	0,0010	3	2	1,5	0,8

Tableau II : Etude des échantillons de Log Baa

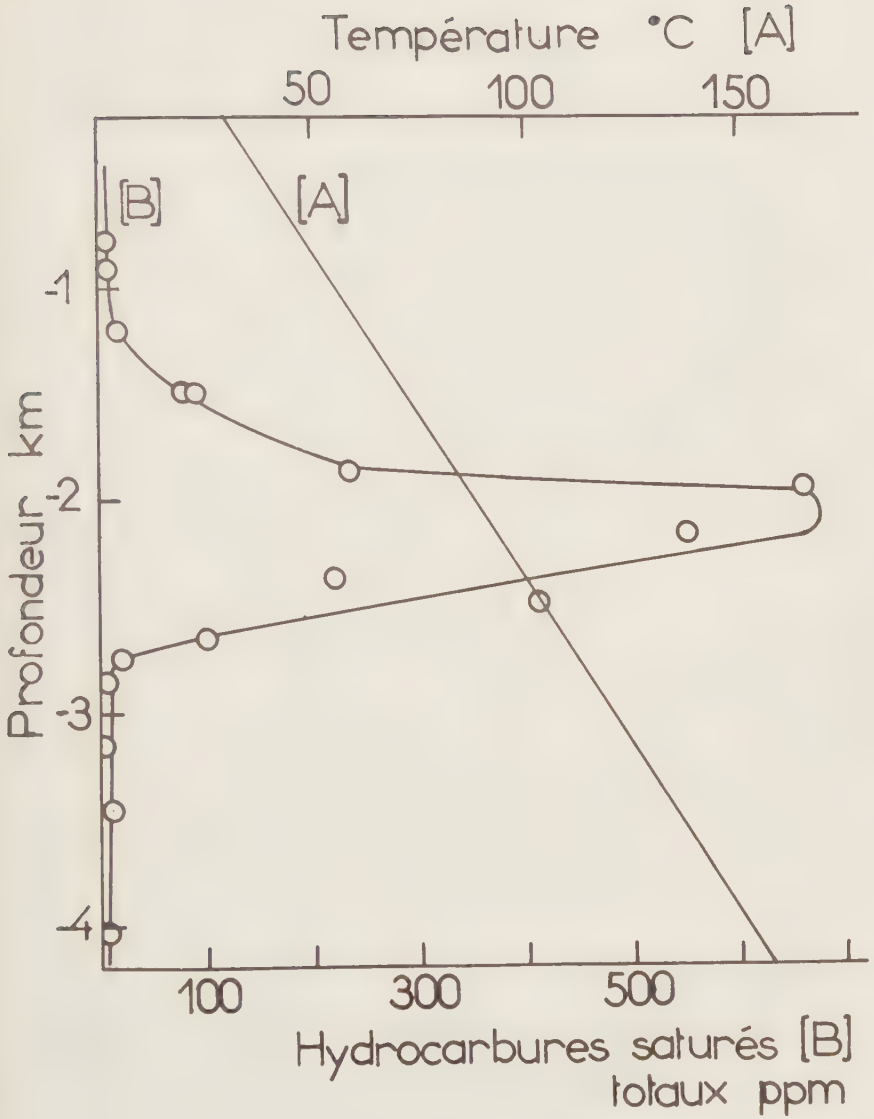


Figure 15: Variation des teneurs en hydrocarbures saturés avec la profondeur dans les forages de Log baba.

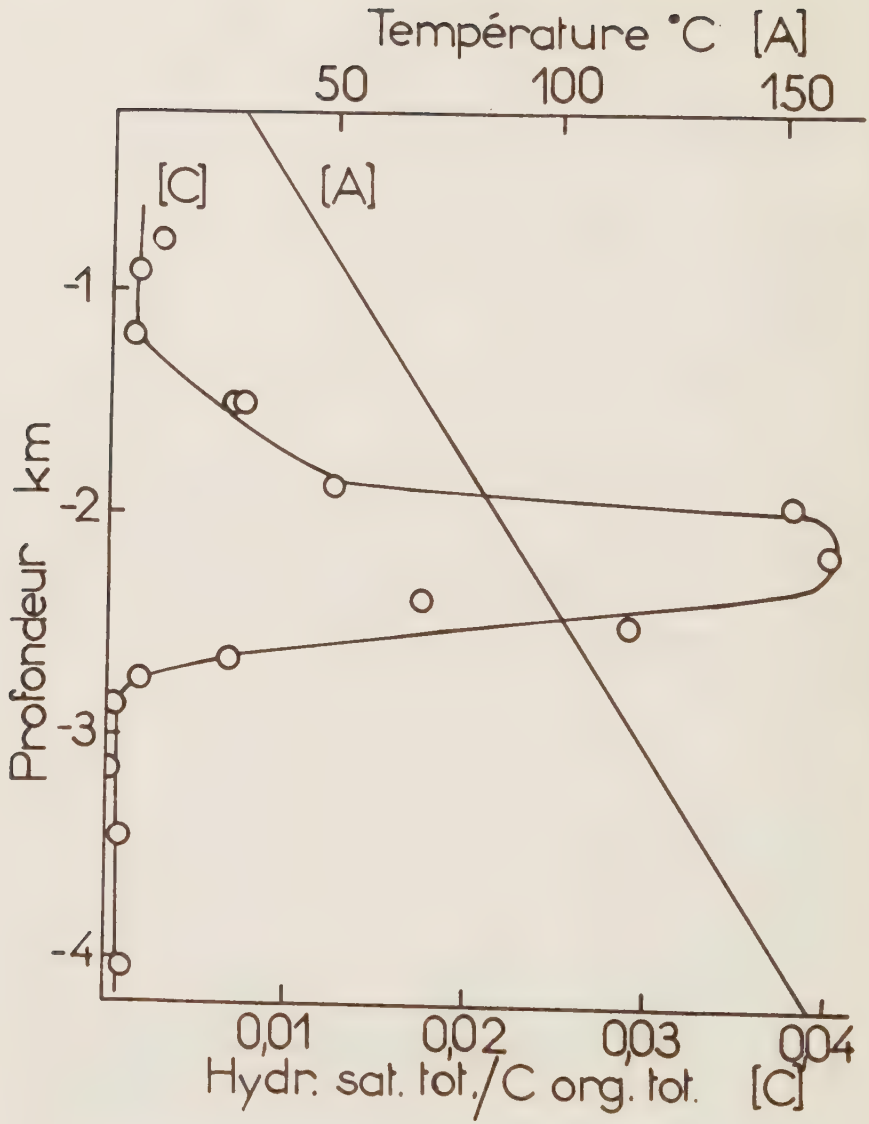


Figure 16: Variation du rapport Hydrocarbures saturés/Carbone organique total avec la profondeur dans les forages de Log baba.

du Volden Fjord en Norvège. Ils trouvent respectivement 0,0009 et 0,0016 pour les valeurs des rapports alcanes totaux/carbone organique, bien que les teneurs en extraits totaux soient de 650 et 1300 ppm respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des couches supérieures de Log Baba. PHILIPPI (1965), d'autre part, cite un certain nombre de sédiments récents, dont les valeurs du rapport Alcanes totaux/carbone organique sont, pour une bonne part, très compatibles avec celles de Log Baba. BAYLISS (1968) trouve dans des sédiments récents de lacs de Floride des quantités extrêmement faibles d'alcanes, bien que les sédiments soient très riches en carbone et en composés extractibles. Tous ces chiffres montrent que les alcanes sont le plus souvent obtenus par action diagénétique et que la part présente, au départ, dans un sédiment non évolué est en général faible.

1,2) Variations dues à l'enfouissement :

A partir de 1200m de profondeur, on note une augmentation très nette des teneurs en hydrocarbures saturés, ainsi que des rapports hydrocarbures saturés/carbone organique total. Ce phénomène vient confirmer les résultats des deux principales études citées. Il débute à Log Baba à une température de 65°C environ, comme on peut le constater sur la courbe de température de la série. Cette température est beaucoup plus basse que celle enregistrée par PHILIPPI (1965) sur les bassins de Los Angeles et de Ventura (115°C) pour le même phénomène. Elle est, par contre, légèrement supérieure à celle notée par LOUIS et TISSOT (1967) sur le bassin de Paris (60°C). Nous voyons ici une confirmation du fait, déjà noté dans l'introduction, que les facteurs température et temps sont dans une certaine mesure interchangeables. En effet, dans les bassins de Los Angeles et Ventura, les formations les plus profondes sont d'âge Miocène Supérieur (12 à 15 Millions d'années), donc beaucoup plus jeunes que la série de Log Baba. Il semble normal que le phénomène se produise à une température plus élevée, correspondant à une plus grande profondeur, du fait que le temps disponible dans ces bassins était beaucoup

plus faible. On peut faire une constatation allant dans le même sens, bien que moins spectaculaire, quand on compare les âges de la série de Log Baba et du Toarcien inférieur du Bassin de Paris (environ 180 Millions d'années). Il ne faut cependant pas exclure le fait que la nature de la matière organique du milieu pourrait également avoir une influence sur les températures de transformation.

Comme on le verra plus loin, le phénomène est accompagné d'une variation très progressive de la composition des alcanes normaux et des alcanes ramifiés et cycliques. Il n'y a donc pas de doute qu'il s'agisse là d'une genèse d'alcanes à partir de la matière organique soluble et insoluble de la roche, soit par défonctionnalisation, soit par craquage de liaisons carbone-carbone. Cette genèse est la principale cause de l'augmentation des hydrocarbures saturés par rapport aux aromatiques notée par KUBLER et al. (1965) et confirmée par nous mêmes sur quelques échantillons.

La teneur en alcanes totaux continue d'augmenter jusqu'à 2200m de profondeur environ, où elle atteint un maximum, de même que le rapport alcanes totaux/carbone organique total. Ce dernier prend à cet endroit une valeur de 0,040 qui tombe bien dans l'intervalle cité par PHILIPPI (1965) pour d'anciennes roches mères (0,030 à 0,120). Aux profondeurs supérieures à 2200m, les teneurs en alcanes totaux et les rapport alcanes totaux/C Organique total diminuent de nouveau pour atteindre vers 2800m et au delà des valeurs très faibles. Les valeurs en extraits totaux sont d'ailleurs également très faibles. Les valeurs obtenues pour l'échantillon LA 103-35 le placent un peu en dehors de la courbe. Nous verrons un peu plus loin que la composition des alcanes est pourtant conforme à l'évolution générale notée. Les valeurs relativement faibles obtenues pour les alcanes totaux et le rapport alcanes totaux/Carbone organique total pourait bien être dues à des phénomènes de migration, car de l'huile a été détectée dans le banc gréseux situé à quelques mètres au dessus de cet échantillon. Nous y reviendrons dans le paragraphe sur

l'analyse des huiles. Il n'est cependant pas impossible qu'il y ait, dans une série géologique aussi importante, un certain nombre de points un peu aberrants.

Cette courbe est différente de celles obtenues par PHILIPPI (1965) sur les bassins de Los Angeles et Ventura et LOUIS et TISSOT (1967) sur le bassin de Paris. En effet les sédiments de Log Baba sont le siège non seulement d'une genèse, mais encore d'une disparition des alcanes à partir d'une certaine profondeur. Théoriquement, on s'attendrait dans une série homogène à une courbe finissant parallèlement à l'axe des ordonnées, c'est à dire correspondant à la limite de genèse de la matière organique soluble et insoluble de la roche, selon le schéma ci-contre. (Fig.17)

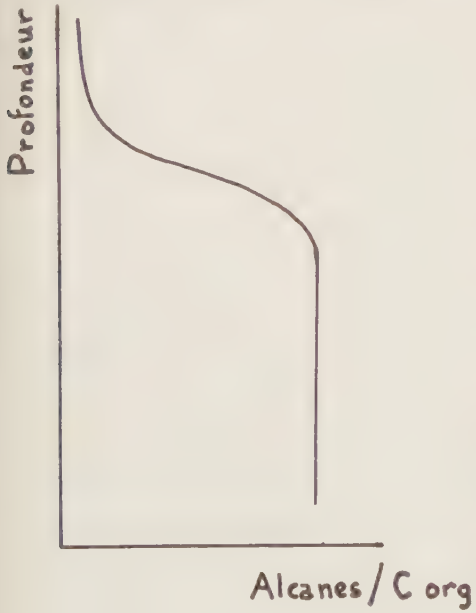


Figure 17: Courbe de genèse théorique.

On peut penser qu'au fur et à mesure de l'enfouissement il arrivera un moment, où les liaisons carbone-carbone des hydrocarbures formés se couperont à leur tour, sous l'effet de la température. Ce début de craquage semble avoir lieu dans la série de Log Baba à une profondeur supérieure à 2200m, correspondant à une température de 95°C environ. Il n'est d'ailleurs pas du tout certain que la limite de genèse de la matière organique de la roche coincide avec le début de craquage des alcanes; les deux phénomènes pourraient très bien se chevaucher, les chaines longues formées étant, par exemple, aussitôt craquées. Tout se passe donc, comme si les auteurs cités ci-dessus (PHILIPPI, TISSOT et LOUIS) n'avaient en fait observé que le début de la courbe, c'est à dire le stade de la genèse. En effet, dans les bassins de Los Angeles

et Ventura, malgré la profondeur très grande des forages, on n'a pas dépassé le stade de la genèse à cause de l'âge relativement faible des bassins; dans le bassin de Paris, où l'âge était suffisant, la profondeur maximale insuffisante, à laquelle ont été portées les couches du Toarcien inférieur, n'a pas permis non plus de mettre en évidence d'autres phénomènes que la genèse. L'âge et la profondeur atteinte par la série du bassin de Douala semblent, quant à eux, suffisants pour observer des phénomènes supplémentaires.

Le craquage semble être pratiquement terminé vers 2800m, profondeur qui correspond à une température légèrement supérieure à 110°C. Les sédiments, au delà de cette profondeur, sont déjà assez fortement diagénétisés et les teneurs en alcanes totaux, ainsi que les valeurs des rapports alcanes totaux/C Organique total très faibles qu'on y trouve sont à rapprocher des valeurs trouvées pour certaines roches précambriennes (VERCAEM 1968). L'hypothèse du craquage est confirmée par les valeurs élevées des "carbone ratio" d'une part, l'abondance des gaz adsorbés, d'autre part, pour les échantillons en dessous de 2700m (CONNAN, 1967).

Le début de disparition des alcanes semble donc se faire relativement vite après leur genèse. Il suffit en effet d'une différence d'enfouissement de 1000m environ, correspondant à une différence de température de 30°C, pour le réaliser. Cette dernière pourrait bien correspondre à la différence d'énergie nécessaire entre le craquage des liaisons du kérogène et de l'extrait soluble d'une part, celui des chaînes carbonées d'autre part. HUNT (1968) estime que le faible rendement en pétrole accumulé par rapport aux hydrocarbures sédimentaires est dû en partie au fait que, bien que de plus en plus d'hydrocarbures soient formés au fur et à mesure de l'enfouissement, de moins en moins d'eau reste disponible pour la migration. Le passage relativement rapide de la genèse à la disparition des alcanes, noté dans la série de Log Baba, peut être une explication supplémentaire importante de ce faible rendement en pétrole.

Il faut enfin considérer les phénomènes thermiques responsables

des transformations dans une optique dynamique. En effet, si on admet que temps et température agissent dans le même sens, on conçoit que ces deux facteurs interfèrent. Lorsque le temps augmente, la température minimum pour la genèse décroit. De même, une température relativement élevée provoque la genèse au bout d'un temps assez court et le craquage au bout d'un temps plus long.

Ainsi, après quelques millions d'années les hydrocarbures sont formés profondément à température élevée. Au fur et à mesure de l'écoulement du temps, le front de formation des hydrocarbures remonte de la profondeur vers la surface, suivi de plus ou moins près par un front de craquage des hydrocarbures les plus anciens. Tout se passe comme si, au cours des temps géologiques, le maximum de la courbe remontait le long de l'échelle des profondeurs.

Une autre hypothèse pourrait être émise pour expliquer la forme de la courbe. En effet, dans les bassins sédimentaires il y a toujours une certaine circulation d'eau due en grande partie à la compaction. BURST (1969) considère, dans son étude sur les sédiments argileux du Golfe du Mexique, trois stades de deshydratation: le premier, à profondeur trop faible, et le troisième, très lent et à profondeur trop forte, ne jouent certainement pas de rôle dans le transport des hydrocarbures. Le second, qui se fait plutôt sous l'effet de la température que de la pression, correspondrait à l'expulsion de la seconde couche d'eau d'entre les feuillets d'interstratifiés. Il s'agit là d'une expulsion d'eau importante, puisqu'elle représente environ 10 à 15% du volume sédimentaire. Elle se fait à Log Baba entre 1200m et 3000m. On pourrait dès lors imaginer que les hydrocarbures auraient pu avoir migré vers le haut, c'est à dire dans le sens normal d'une diminution de pression. Cela ne serait pas incompatible avec les transformations qualitatives et quantitatives progressives notées dans la composition des alcanes, puisqu'au fur et à mesure de leur migration verticale les alcanes seraient soustraits aux températures élevées. Les phénomènes de craquage viendraient d'ailleurs, de toutes façons, se superposer à ce phénomène de migration; cela ressort de la composition quali-

tative des alcanes normaux et ramifiés au fond du bassin. Il faut toutefois remarquer qu'on ne verrait pas très bien comment, ni pourquoi les alcanes dissous dans la phase aqueuse seraient libérés de cette phase à une certaine profondeur dans la roche argileuse. D'autre part, les valeurs maximales trouvées pour le rapport alcanes totaux/C Organique total tombent très nettement dans l'intervalle considéré généralement comme caractéristique d'hydrocarbures indigènes, c'est à dire non migrés à partir d'une source extérieure (PHILIPPI, 1965). Ainsi, bien que cette hypothèse de migration ne puisse théoriquement pas être tout à fait éliminée, elle semble quand même assez peu probable.

1,3) Le rôle des argiles :

WEAVER (1967) note que la plupart de l'huile des Etats-Unis a été formée dans des sédiments riches en argiles gonflantes, notamment des interstratifiés montmorillonite-illite. Cela est sans doute dû au fait que les argiles gonflantes retiennent plus longtemps l'eau que les autres. Les études faites par BURST (1969) et citées plus haut, confirment cette opinion par l'existence de ce deuxième stade de deshydratation, dû à l'expulsion de l'avant dernière couche d'eau d'entre les feuillets des argiles (montmorillonite et interstratifiés). Ce phénomène a lieu à Log Baba entre 1200 et 3000m et c'est également dans cet intervalle qu'on trouve tous les indices d'huile et de gaz.

L'étude par DUNOYER de SEGONZAC (1964 et 1969) montre (Fig.14) que la montmorillonite pure a pratiquement disparu vers 1200m, passant à un interstratifié montmorillonite-illite. Cela veut dire, entre autres, qu'à partir de cette profondeur l'espace interfoliaire des minéraux argileux commence à diminuer. Or, cette profondeur marque également le début de genèse d'alcanes dans les sédiments. On ne sait s'il faut voir là une corrélation entre ces deux phénomènes. Il est plus probable qu'ils soient tous les deux des résultats du même facteur, c'est à dire de l'élévation de température. Le très fort pourcentage de chaînes droites dans les produits de genèse fait plutot penser à un processus thermique. Un éventuel effet catalytique

conduirait plus à des alcanes ramifiés. Le passage de l'interstratifié à l'illite pure n'est accompagné d'aucune anomalie dans la composition des alcanes.

Si le rôle des argiles est plus que problématique dans le processus de genèse des alcanes, il n'en est pas de même dans la disparition des alcanes par craquage. En effet, l'analyse qualitative des alcanes, qui sera commentée plus loin, indique, par la présence de fortes proportions d'alcanes ramifiés relativement légers dans les couches les plus profondes, qu'un effet catalytique important a lieu.

Il semble donc que le rôle des argiles soit double; elles interviendraient dans les processus de migration et dans le craquage des alcanes formés, mais, dans la genèse des alcanes, elles ne joueraient qu'un rôle secondaire.

2. Analyse qualitative des alcanes :

Les figures 18 à 26 représentent les alcanes totaux, ainsi que les alcanes ramifiés et cycliques le long de la série. La figure 27 représente les distributions en n-alcanes.

2,1) Généralités :

L'évolution se fait à Log Baba surtout par formation de n-alcanes et d'isoalcanes.

Les n-alcanes sont présents en faibles teneurs dans les couches supérieures du forage, puis ils sont formés avec une légère prédominance des hydrocarbures lourds, ce qui crée une distribution bimodale. Les échantillons 102-7 et 103-9 pris à peu près à la même profondeur dans deux puits voisins présentent pratiquement la même distribution d'alcanes (figures 18 et 22). Cela laisse supposer que l'homogénéité latérale des couches est assez bonne, au moins sur la superficie définie par les différents forages. La légère prédominance impaire observée jusqu'à 2200m environ sera discutée en plus amples détails dans le paragraphe sur les maturations thermiques au laboratoire. La distribution se fait plus uniforme, à partir de 1800-1900m,

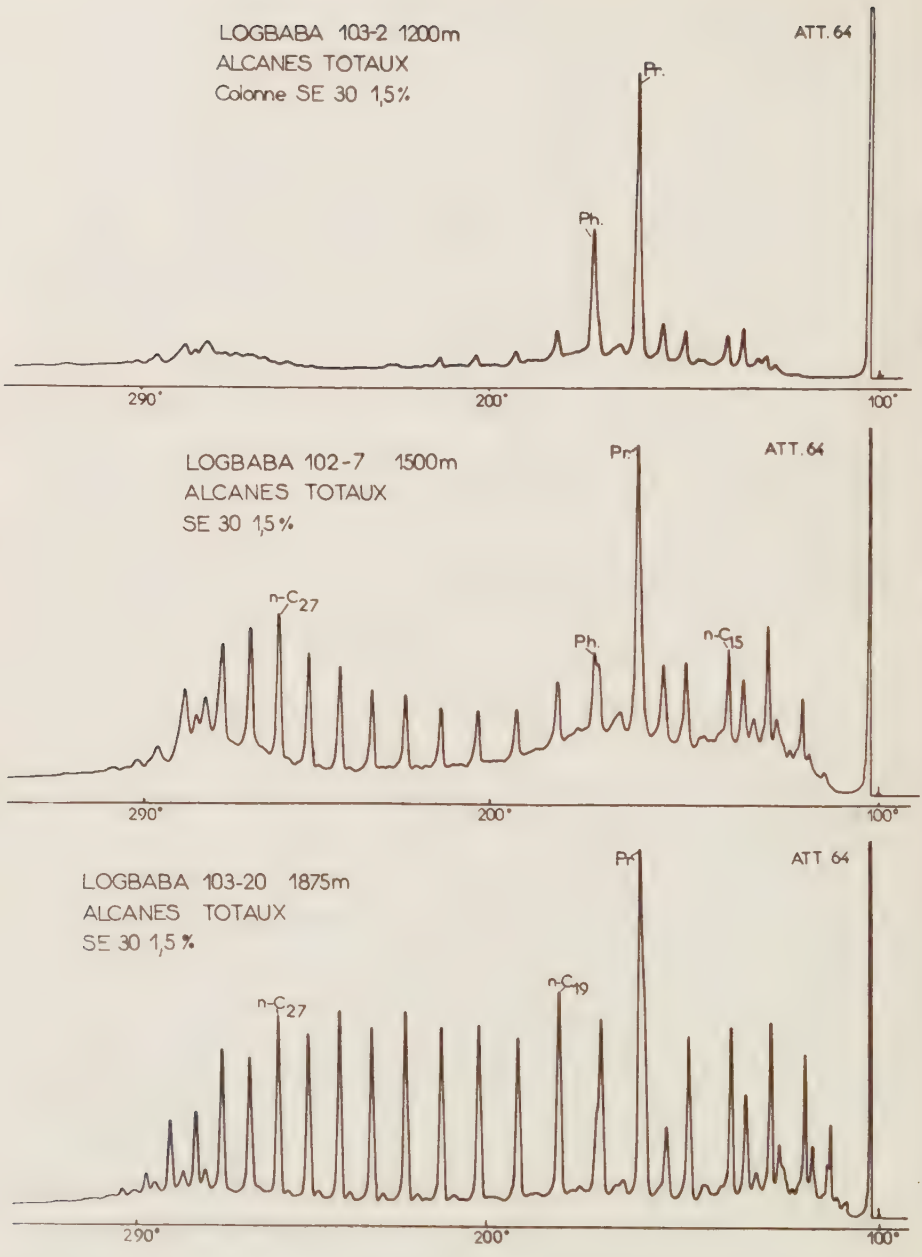


Figure 18: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes totaux des échantillons de Log baba.

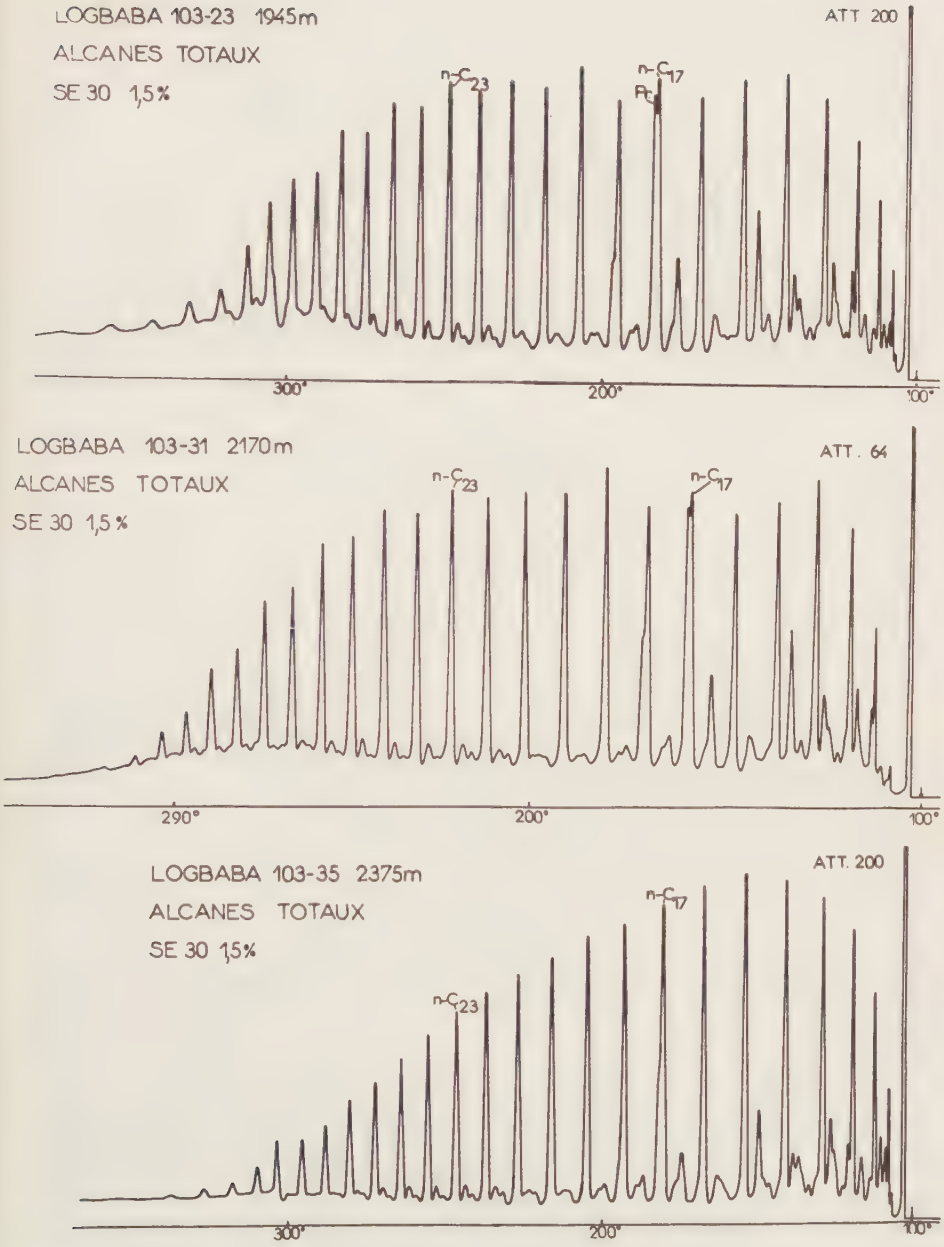


Figure 19: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes totaux des échantillons de Log baba. (suite)

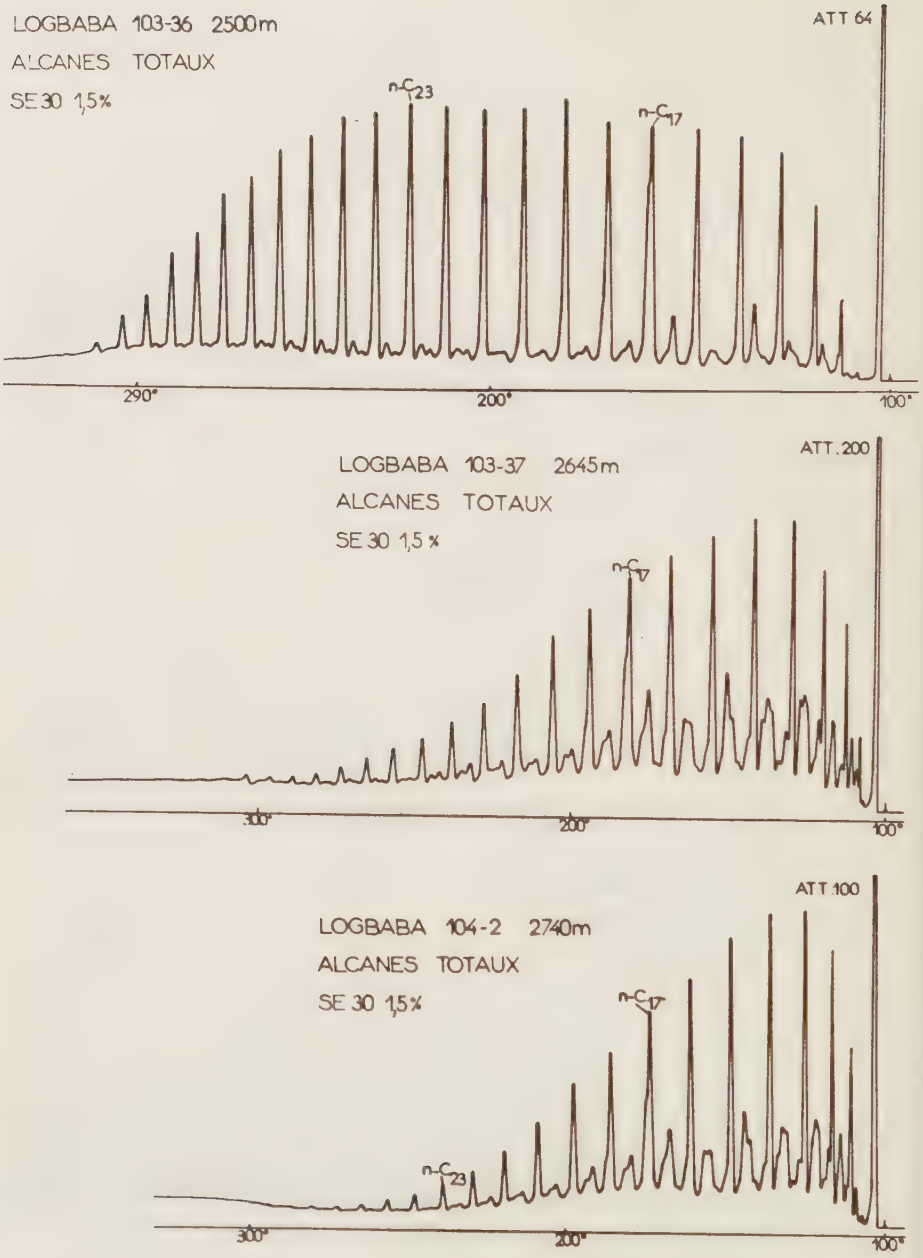


Figure 20: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes totaux des échantillons de Log baba. (suite)

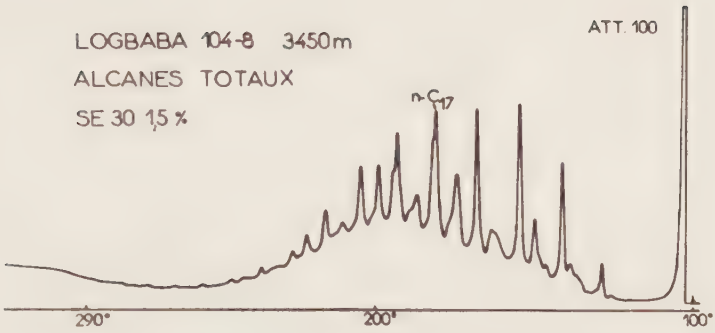


Figure 21: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes totaux des échantillons de Log baba. (fin)

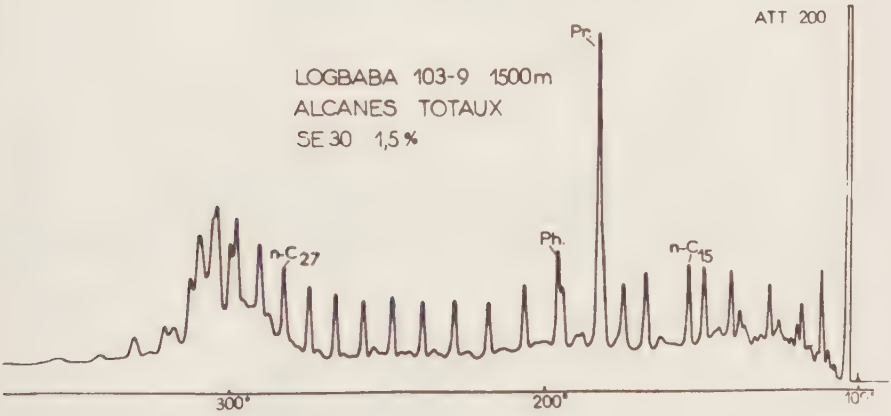


Figure 22: Chromatogramme en phase gazeuse des alcanes totaux de l'échantillon 103-9 (1500 m).

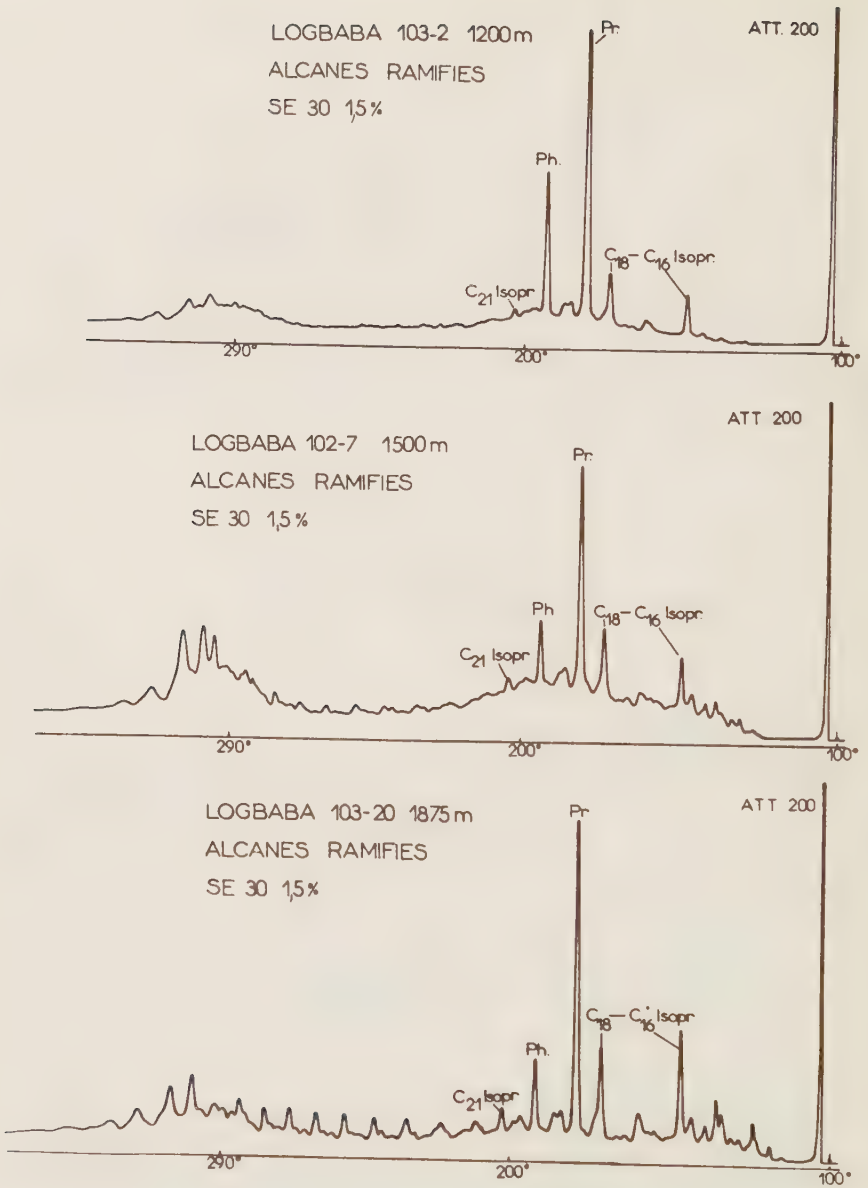


Figure 23: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques des échantillons de Log baba.

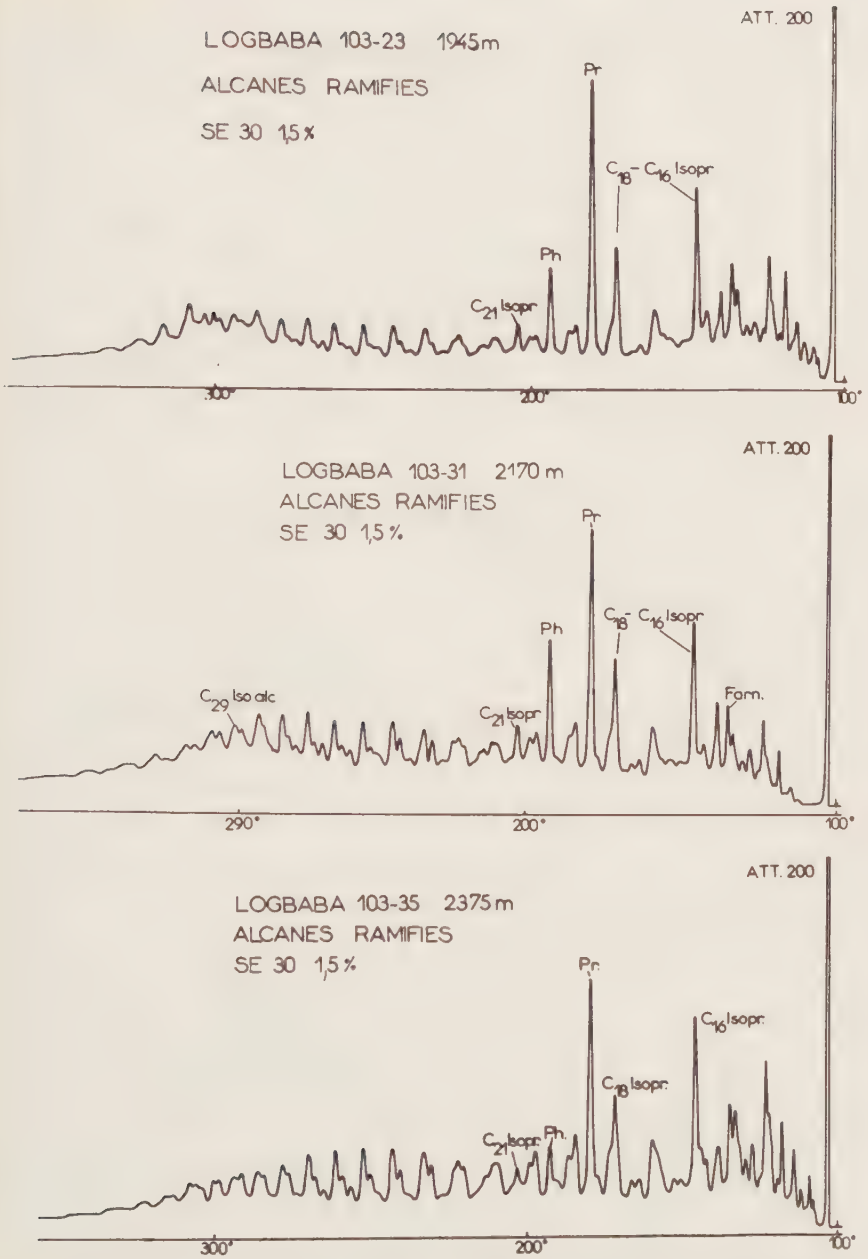


Figure 24: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques des échantillons de Log baba.(suite)

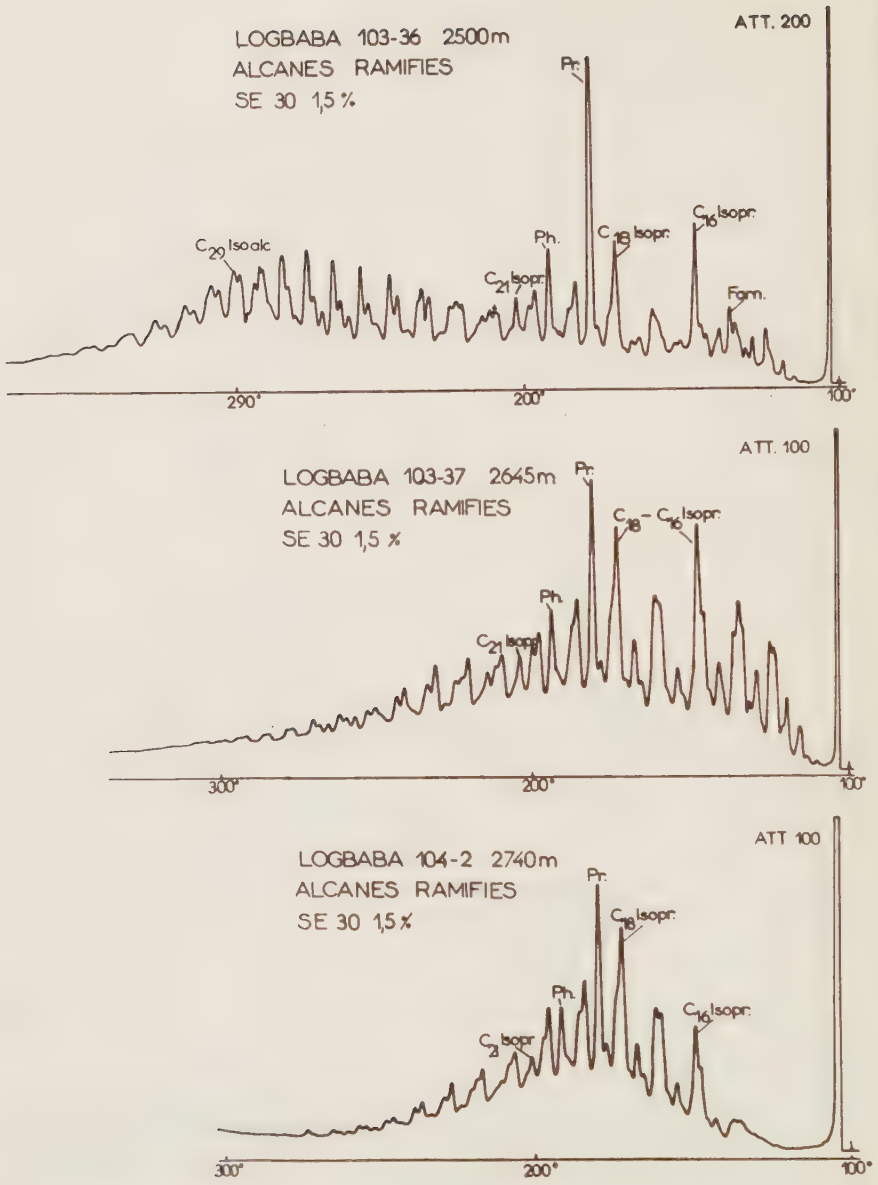


Figure 25: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques des échantillons de Log baba.(suite)

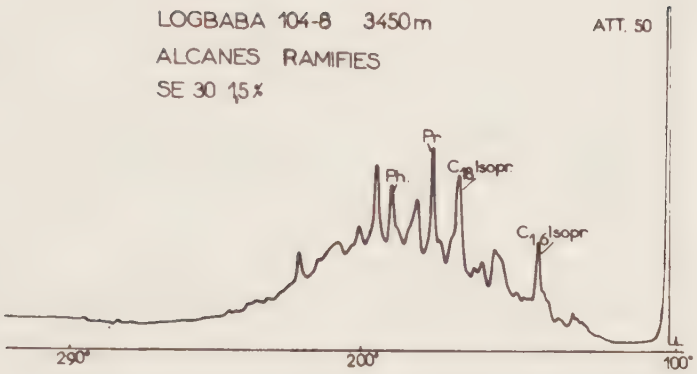


Figure 26: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques des échantillons de Log baba.(fin).

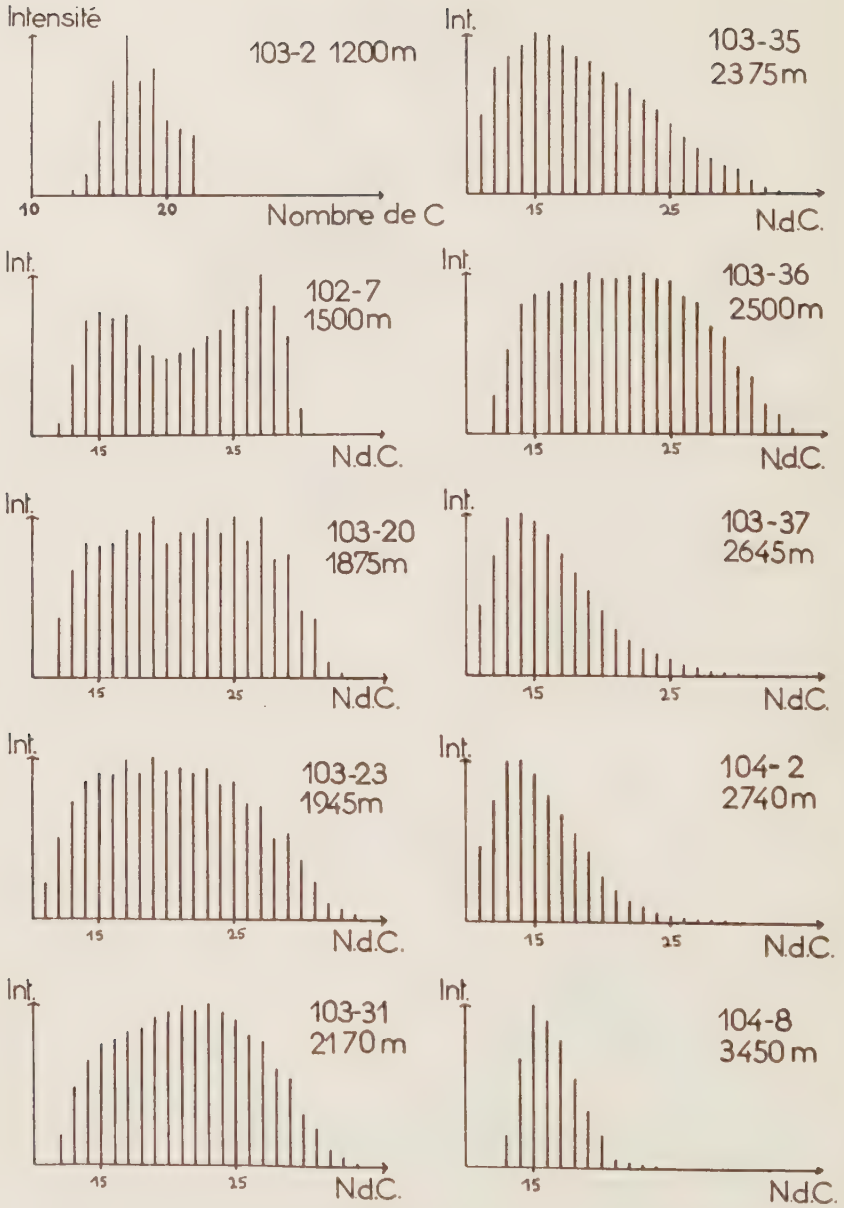


Figure 27: LOGBABA n-ALCANES

sur toute la série des n-alcanes. Enfin, les alcanes lourds disparaissent progressivement par craquage, provoquant finalement des distributions concentrées surtout autour des alcanes légers, caractéristiques de la plupart des pétroles.

Les alcanes ramifiés et cycliques évoluent également le long de la série.

DEAN et WHITEHEAD (1963), ainsi que WELTE (1967) ont proposé les composés isoprénoïdes comme indices de corrélation entre des huiles et la matière organique des roches mères ayant donné naissance à des huiles. Cette conception semble assez raisonnable, car les rapports de ces composés entre eux varient sensiblement d'un sédiment à un autre, et est naturellement applicable aux sédiments d'une même formation. En effet les pics les plus importants, tout au long de la série dans les fractions ramifiées sont les composés isoprénoïdes en C_{16}, C_{18}, C_{19} et C_{20}. L'isoprénoïde en C_{21} est également présent en quantités plus faibles. Il est remarquable que les composés apparaissent, en première approximation, sensiblement dans les mêmes proportions le long de la série; Si on accepte la validité de la conception des indices de corrélation, il est raisonnable de considérer ce fait comme une preuve de l'origine uniforme de la matière organique dans la série de Log Baba. L'isoprénoïde en C_{17} a également été caractérisé dans les échantillons LA 103-31 et LA 103-36, en très faibles quantités. Tous ces composés isoprénoïdes ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative et comparés par spectrométrie de masse et (ou) chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires (Apiezon L et Polyse v) aux échantillons de référence. L'étude de DOUGLAS et al. (1966) sur le schiste de Green River et notre propre travail sur le kérogène du schiste bitumineux de Messel ont montré que les composés isoprénoïdes pouvaient être des composés formés lors de la diagénèse . Ce qu'on peut dire c'est que, si à Log Baba une telle genèse a eu lieu, elle s' est faite sensiblement dans les proportions des composés de départ.

ROBINSON et al. (1965) ont noté une augmentation des teneurs en isoprénoïdes C_{16} et C_{18} dans le schiste de Green River avec la profondeur. Une telle augmentation apparait légèrement dans la série de Log Baba, comme le montrent les chromatogrammes. Ce n'est, toutefois, que lorsque les phénomènes de craquage deviennent importants, qu'on commence à avoir une forte augmentation des composés isoprénoïdes en C_{16} et C_{18} par rapport à ceux de C_{19} et C_{20}.

Quelques séries d'alcanes à longues chaînes apparaissent dans les composés ramifiés au fur et à mesure de la diagénèse. Cette apparition est remarquablement progressive. Elle commence, comme pour les alcanes normaux, à partir de 1200m. La série la plus importante est composée d'isoalcanes (c'est à dire Méthyl-2 alcanes), comme la caractérisation d'un membre de la série l'a montré. En effet, l'isoalcane en C_{29} (Méthyl-2 octacosane) a été identifié, après chromatographie en phase gazeuse analytique (SE 30 et OV 17), chromatographie en phase gazeuse préparative, spectrométrie de masse (figure 19) et chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (SE 30), en le comparant avec le produit de référence. Le spectre de masse (figure 19) montre que le composé recueilli est loin d'être pur. Les autres séries, nettement moins importantes, pourraient par exemple bien comprendre des anteisoalcanes; aucune caractérisation définitive n'a été effectuée, sauf peut être la forte fragmentation à M-29 dans le spectre précédent. Les teneurs en isoalcanes augmentent nettement jusqu'au maximum de la courbe (2200m) environ et diminuent ensuite par craquage, comme les alcanes normaux. Des isoalcanes et des anteisoalcanes jusqu'en C_{33} ont été isolés à partir d'un certain nombre de sources animales et végétales (DOUGLAS et EGLINTON,1966). Mais il est certain que dans le cas des sédiments de Log Baba, la formation de ces composés s'est faite lors de la diagénèse. R.B. JOHNS et al. (1966) signalent la présence d'une série d'isoalcanes et d'anteisoalcanes entre C_{16} et C_{18} dans le Nonesuch Shale (1 Milliard d'années). Ces composés n'ont pas été recherchés dans la série de Log

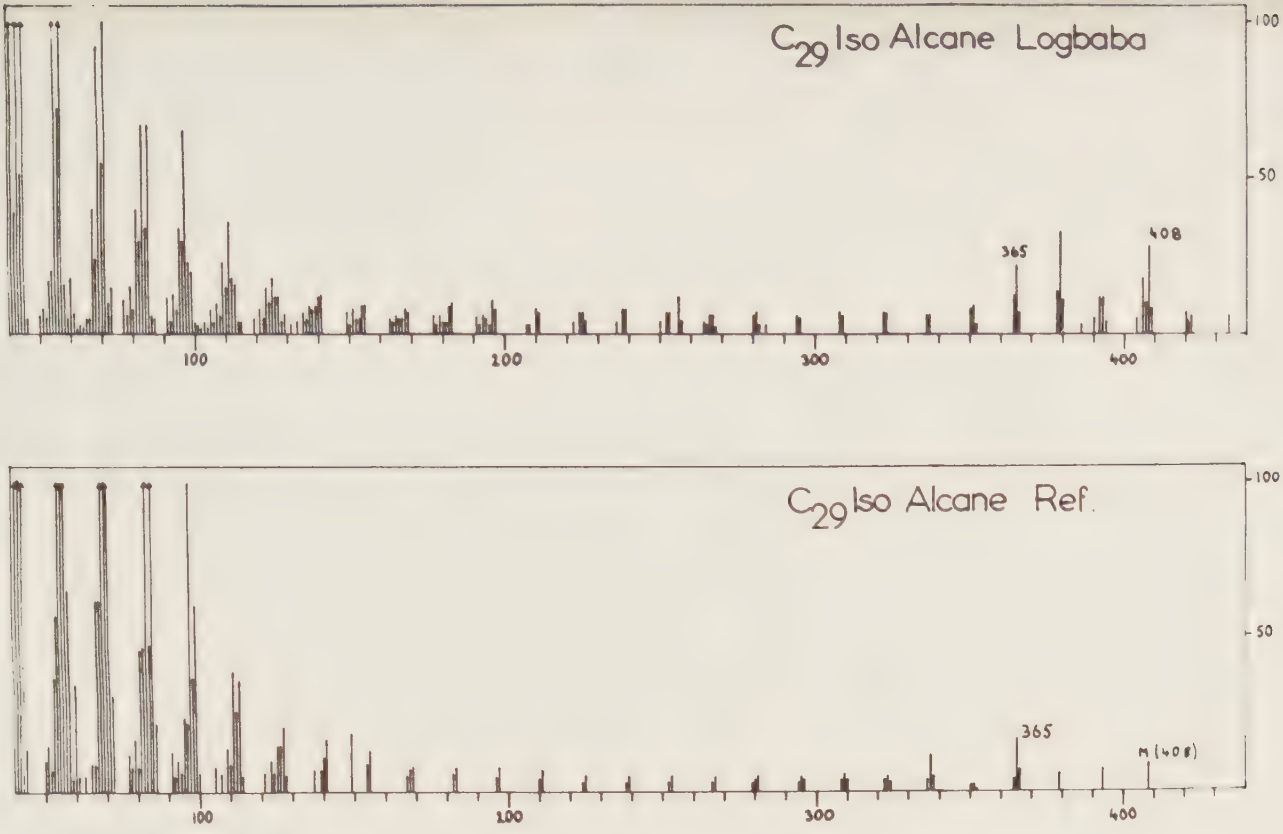


Figure 28: Spectres de masse du Méthyl-2 octacosane obtenu à partir de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

Baba, surtout à cause du manque d'échantillons de référence, bien que des pics apparaissent dans cette région dans les chromatogrammes. Il semble en tout cas, que ces composés, si présents, soient également d'origine diagénétique. DEAN et WHITEHEAD (1963) ont caractérisé un certain nombre de séries (Méthyl 2-, Méthyl 3-, Méthyl 4- alcanes) dans les pétroles.

Les rapports alcanes ramifiés/alcanes normaux (Tableau V) diminuent fortement, dans les couches supérieures, avec l'enfouissement, à cause de la faible proportion en alcanes normaux dans les couches non évoluées, c'est à dire dans la matière organique soluble de départ. Ils se stabilisent sensiblement vers le milieu du forage, sans doute par la formation des séries isoalcanes et autres, puis augmentent de nouveau légèrement dans les couches inférieures probablement à cause de l'effet catalytique des argiles. On peut, dans une certaine mesure, considérer que le rapport pristane/n-C_{17} (Tableau V) permet de rendre compte de degré de diagénèse dans cette série marine de Log Baba. Les valeurs obtenues sont déduites directement des chromatogrammes.

2,2) Les alcanes dans les couches supérieures :

Jusqu'à la profondeur de 1200m, la composition des alcanes sédimentaires n'a pas été perturbée par les phénomènes de genèse. Bien qu'il ne s'agisse pas là de sédiments récents, au sens strict du terme, on peut penser que dans des sédiments peu évolués la matière organique soluble peut être considérée comme caractéristique du milieu de dépôt. A ce titre, les alcanes présents dans les couches supérieures peuvent être comparés à ceux d'autres sédiments récents.

Il y a très peu d'alcanes normaux dans ces couches (de l'ordre de 1 à 2ppm) comme le montre le chromatogramme en phase gazeuse de la figure 18 . Or, CLARK et BLUMER (1967), analysant les alcanes d'un sédiment récent du Massachusetts, ne trouvent que 1,7ppm d'alcanes normaux pour 2800ppm de matière organique extractible. La grande majorité des sédiments récents étudiés à ce jour présente une distribution

d'alcanes normaux comportant une très forte prédominance des composés à nombre de carbone impair dans la région allant de C_{23} à C_{31}, de sorte que cette prédominance a été prise comme une des caractéristiques principales des sédiments récents. La distribution des alcanes normaux est tout à fait différente dans les couches supérieures de Log Baba (fig.27); en effet, elle présente un maximum à n-C_{17} et s'arrête à n-C_{22}, les alcanes plus lourds étant absents. La prédominance impaire n'est pas très importante. Or, STEVENS et al. (1956) n'ont pas trouvé de prédominance impaire dans un échantillon de plancton; KOONS et al. (1965) ont analysé les alcanes normaux d'un certain nombre d'organismes marins et n'ont trouvé qu'une faible prédominance des composés à nombre de carbone impair; ils citent d'ailleurs le cas d'un sédiment récent déposé dans un milieu marin au large du Vénézuéla, dont les alcanes normaux ne présentent pratiquement pas de prédominance impaire. CLARK et BLUMER (1967), procédant à l'analyse d'organismes marins comprenant des algues et du plancton, ne trouvent qu'une faible prédominance impaire. La plupart de leurs échantillons présente un maximum à C_{15} et C_{17} et un maxium secondaire entre C_{27} et C_{30}. HAN et al. (1968a) et b)) trouvent un maximum à n-C_{17} dans toutes les algues analysées et pratiquement pas d'alcanes normaux plus lourds que C_{20}. On peut donc penser que les faibles quantités d'alcanes normaux présents dans les couches supérieures des sédiments de Log Baba sont des vestiges de la matière organique soluble d'organismes marins. La forte prédominance impaire, caractéristique des plantes terrestres et présente dans la plupart des sédiments récents, trouve probablement son origine dans les apports continentaux à la matière organique sédimentaire, comme le suggèrent d'ailleurs CLARK et BLUMER (1967).

Les alcanes ramifiés ne contiennent pratiquement que les composés isoprénoïdes (C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20}, traces de C_{21}), avec quelques composés en très faibles quantités dans la région correspondant à C_{30} sur le chromatogramme (figure 23). La prédominance du pristane est flagrante. Le pristane est un composé majeur de la faune marine. BLUMER et al. (1963, 1965a, 1965b) l'ont isolé, en compagnie de monooléfines isoprénoïdes en

C_{19} et de diènes isoprénoïdes en C_{20}, à partir de zooplancton et d'autres organismes marins. Il semble que ces produits soient le résultat de la transformation métabolique de la chaîne latérale de la chlorophylle, chez ces organismes qui se nourissent, entre autres, de phytoplancton. Le pristane a été détecté dans un certain nombre d'algues (CLARK et BLUMER, 1967) ; HAN et al. (1968a) ont détecté du pristane et du phytane dans une algue verte. Le pristane est très rare dans les sources terrestres (BRIESKORN et ZIMMERMANN, 1965). Il est très probable, comme un certain nombre d'auteurs l'ont déjà suggéré, qu'une prédominance importante de pristane soit caractéristique des milieux marins. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse d'un schiste bitumineux marin par VERCAEMER (1968). Ce schiste contient de fortes proportions de pristane et de n-C_{17}; les alcanes normaux ne font pas preuve de prédominance impaire, si l'on excepte le composé en C_{17}; les alcanes ramifiés ne contiennent pratiquement que des composés isoprénoïdes.

La composition des alcanes ramifiés, comme celle des alcanes normaux, fait donc penser que nous sommes à Log Baba en présence d'un milieu marin pur et que les apports de matière organique terrestre ont été extrêmement faibles.

2,3) Les alcanes en dessous de 1200m :

Le pristane reste le pic prédominant dans les chromatogrammes jusqu'à une profondeur de 1900m environ, à partir de laquelle les différents alcanes normaux sont présents dans des teneurs équivalentes au pristane. A 1500m, les alcanes normaux encore relativement peu importants présentent une distribution bimodale (figures 18,17) avec une très légère prédominance des composés à nombre de carbone impair entre C_{23} et C_{29} qui se poursuit pratiquement jusqu'à 2200m (maximum de la courbe sur la figure 16). CLARK et BLUMER (1967) ont trouvé des distributions bimodales pour les hydrocarbures normaux d'un certain nombre d'algues. On serait tenté d'expliquer ces phénomènes par la matière organique de départ différente déposée à ces niveaux là. Mais l'explication n'est pas très

satisfaisante, car les algues étudiées par les auteurs ci-dessus ne contiennent presque pas de pristane. En plus, on justifierait mal l'augmentation notable du rapport alcanes/carbone organique total, qui s'est déjà manifestée à 1500m. Les essais de maturation thermique au laboratoire, dont il sera question dans le prochain paragraphe, font plutôt penser à des phénomènes de genèse préférentielle, tendant à engendrer, au début du moins, des alcanes lourds dans la région allant de C_{25} à C_{30}.

Cela montre qu'il faut être extrêmement prudent, quand on essaie de corréler la matière organique sédimentaire soluble avec celle d'éventuels précurseurs. Il faut avoir des garanties très sévères quant à l'état diagénétique du sédiment. Ces corrélations ne peuvent se faire qu'avec des sédiments très peu évolués, surtout si on s'adresse à des composés comme les alcanes normaux, dont la distribution est très sensible à la diagénèse. Il est certain qu'avec des composés plus spécifiques comme, par exemple, les hydrocarbures polycycliques saturés, des corrélations peuvent être effectuées sur des sédiments plus évolués. On trouve un certain nombre d'exemples, dans la littérature, de roches relativement évoluées, même précambriennes, dont on essaie de corréler les n-alcanes avec ceux d'organismes actuels. Une telle corrélation n'est certainement pas justifiée, d'après les résultats que nous avons obtenus.

Les teneurs en alcanes normaux et isoalcanes s'accroissent jusque vers 2200m, les n-alcanes présentant alors une distribution à plateau pour la région C_{15} à C_{30}. (figures 18-27). En dessous de 2200m, les phénomènes de craquage apparaissent (figures 18-27) donnant lieu à des composés légers, surtout ramifiés et cycliques à partir de 2650m (échantillon LA 103-37), comme le montre le fond non résolu entre C_{15} et C_{20} sur les chromatogrammes. JURG et EISMA (1964) avaient montré, par des expériences de laboratoire, que l'action catalytique des argiles pouvait opérer par deux mécanismes, l'un radicalaire, en présence d'eau, conduisant surtout à des composés normaux à partir d'un acide normal, l'autre ionique, en l'absence d'eau, conduisant surtout à des composés ramifiés.

Une partie de ces résultats a été confirmée par les expériences de SIESKIND (1969). Les études de HENDERSON et al. (1968) sur le craquage du n-octacosane conduisent à des conclusions analogues. Il n'y a plus que très peu d'eau présente dans les couches inférieures chaudes de la série de Log Baba, et l'importance des composés ramifiés et cycliques conduit à penser que nous avons à faire à un craquage catalytique à prépondérance ionique en-dessous de 2600 m. Entre 2200 m et 2600 m, il est possible que le caractère radicalaire prédomine. D'ailleurs, la plus grande partie de la matière organique soluble a été craquée à partir de 2800 m. Cette constatation rejoint l'hypothèse généralement admise de l'évolution de la matière organique sédimentaire ou du pétrole vers des composés légers, le méthane à l'extrême, d'une part, et vers le graphite d'autre part. La formation des légers exige de l'hydrogène; la deshydrogénation d'autres composés présents conduit probablement à des pyrobitumes, puis au graphite. En dessous de 2800m, on n'assiste plus à une évolution spectaculaire; le fond non résolu entre C_{15} et C_{20} va en s'amplifiant et la teneur en composés lourds continue à diminuer, comme le montre la figure 21, représentant les alcanes totaux à 3450m de profondeur (des composés légers ont été perdus lors des évaporations à cause des faibles teneurs en alcanes). Il faut toutefois noter la présence d'alcanes à 4000m de profondeur, dans des sédiments fortement diagénétisés, comme le montre la présence d'illite pure, mais ne présentant pas encore de traces de métamorphisme (DUNOYER de SEGONZAC, 1964). Il n'est de ce fait pas anormal qu'un certain nombre de roches précambriennes, bien que fortement diagénétisées , contiennent encore des traces d'hydrocarbures solubles. La composition des alcanes de ces roches est assez semblable à celle des sédiments en dessous de 2800m à Log Baba (JOHNS et al. (1966); ORO et NOONER (1967). VERCAEMER (1968), analysant une roche précambrienne africaine de 1,7 à 1,8 Milliards d'années, trouve un rapport alcanes/carbone Organique total très faible et des compositions en n-alcanes ramifiés et cycliques très analogues à celle des couches profondes de Log Baba.

3. Expériences de maturation thermique au laboratoire :

Des expériences de maturation thermique de sédiments ont été effectuées au laboratoire. Les sédiments ont été chauffés, par échantillons de 10 grammes, dans des ampoules en verre scellées sous vide et sous azote. Comme nous l'avons déjà noté au début de ce chapitre, il est souvent délicat de tirer des conclusions sûres concernant la diagénèse naturelle de la matière organique à partir de telles expériences in vitro, à cause des conditions très différentes existant dans les bassins et de l'influence spécifique inconnue du facteur temps.

Les échantillons, qui ont été utilisés pour ces expériences, sont les suivants : 103-2 (1200m) 102-7 (1500m) et 103-31 (2200m). Après chauffage, même refroidies à température ambiante, les ampoules contenaient des gaz sous forte pression. Ces gaz n'ont pas été analysés.

L'échantillon 103-2 (1200m) a été chauffé durant une douzaine de jours à 245°C; l'expérience a été répétée. Une comparaison des alcanes totaux obtenus après chauffage avec ceux obtenus sans action thermique peut être faite sur la figure 29, sur laquelle nous avons également représenté les alcanes totaux de l'échantillon 102-7 (1500m). Les chromatogrammes des alcanes normaux sont reproduits sur la figure 30 . On constate une différence très importante entre la distribution des alcanes dans les échantillons 103-2 non chauffé et chauffé. En effet, il y a eu genèse, par rapport aux composés isoprénoïdes pratiquement seuls présents dans l'échantillon non chauffé, d'alcanes normaux avec une distribution bimodale centrée autour de n-C_{17} et de la région allant de n-C_{25} à n-C_{30}; il y a également eu une légère formation de composés ramifiés entre C_{20} et C_{30}. La distribution des alcanes dans l'échantillon 103-2 chauffé ressemble fortement à celle des échantillons 102-7 ou 103-9, c'est à dire des sédiments rencontrés à 1500m. Ce résultat justifie l'idée de genèse émise au

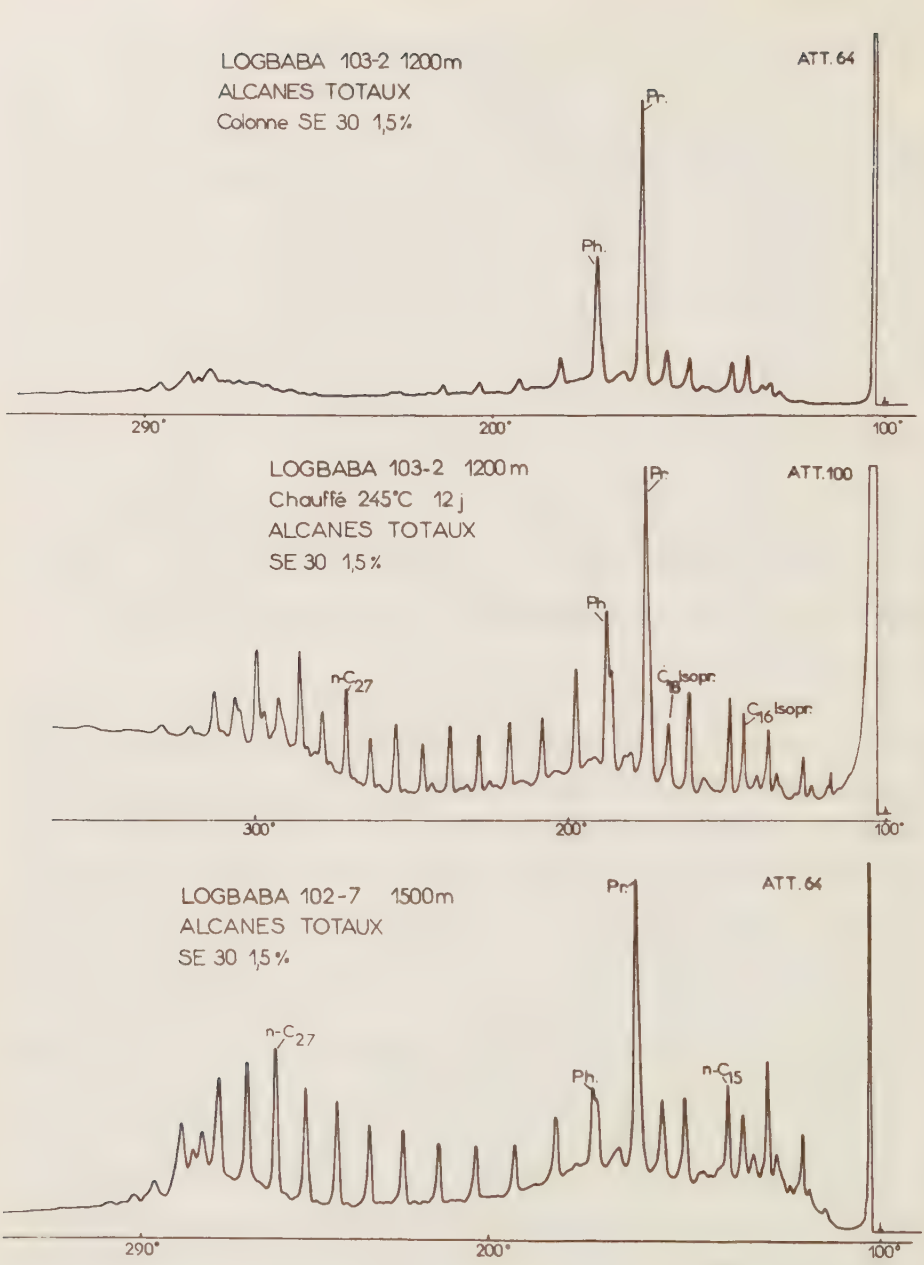
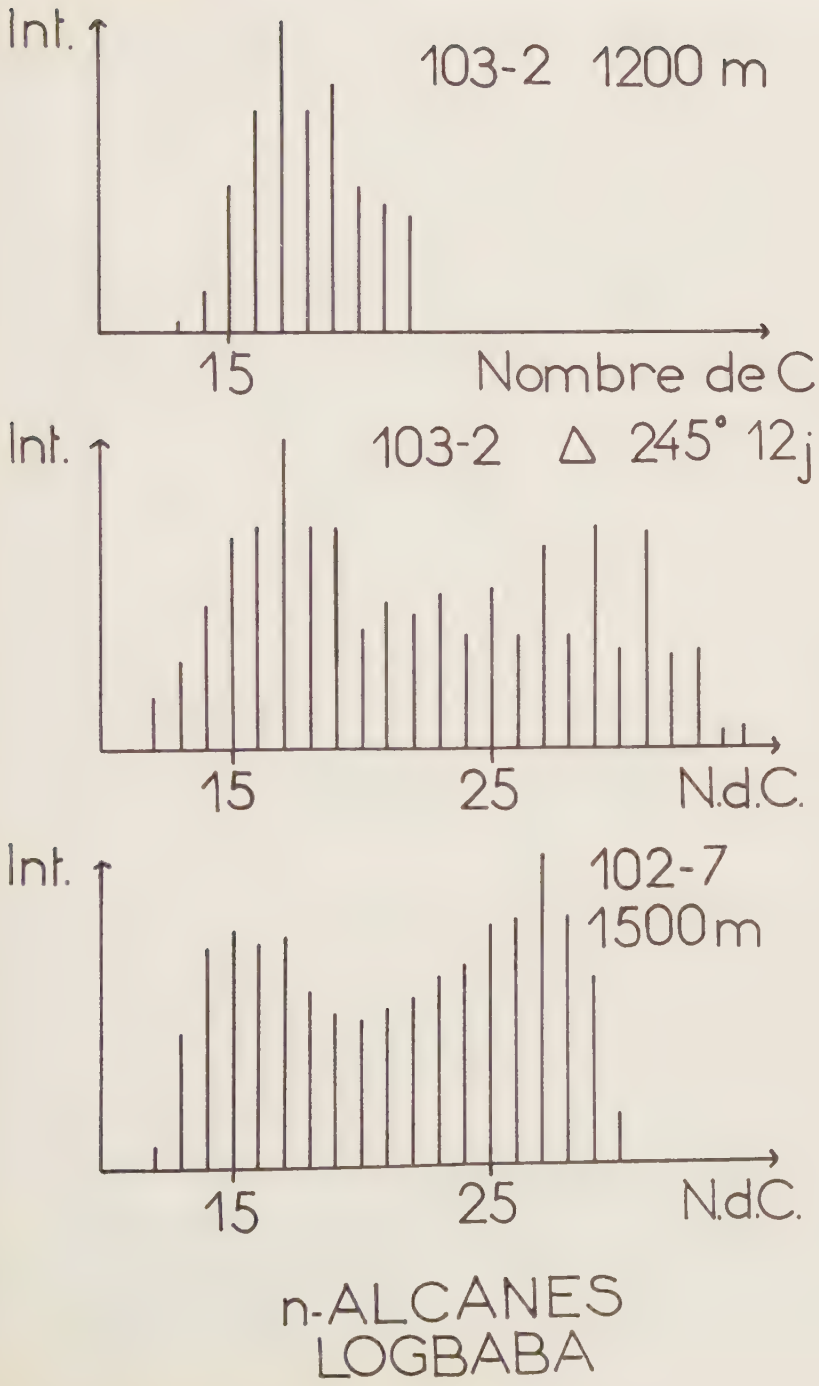


Figure 29: Expérience de chauffage de l'échantillon 103-2 (1200 m): Alcanes totaux.



n-ALCANES
LOGBABA

au début de ce chapitre et montre que la distribution bimodale obtenue à 1500m n'est sans doute pas le reflet de la matière organique soluble originelle du milieu, mais bien le résultat de l'action de la température. La prédominance des alcanes normaux à nombre de carbone impair entre n-C_{20} et n-C_{30} est encore plus remarquable.

Une telle prédominance apparait en effet légèrement entre 1500m et 2200m de profondeur dans la série étudiée. Elle est en général considérée dans les sédiments, comme la preuve d'un apport de matière organique soluble continentale, puisqu'elle est typique des alcanes normaux des plantes terrestres supérieures. L'expérience de chauffage de l'échantillon 103-2 fait penser que la prédominance rencontrée résulte plutôt de phénomènes diagénétiques, les alcanes à nombre de carbone impair étant engendrés préférentiellement à partir de la matière organique soluble et du kérogène de la roche. L'échantillon 103-2 non chauffé ne contient pas d'alcanes normaux plus lourds que C_{22} et ne présente donc pas la distribution entre C_{23} et C_{30} à prédominance impaire "caractéristique" d'une influence continentale. On peut se demander, si la prédominance constatée après chauffage peut refléter une éventuelle influence continentale,

non apparente dans la composition des alcanes normaux, mais dissimulée dans la matière organique soluble ou le kérogène; la réponse ne peut être que du domaine de la spéculation, étant donnée l'ignorance, dans laquelle on se trouve, de la composition et de la structure de la matière organique soluble et insoluble de la roche.

Il ressort, en tout cas, de cette étude qu'une légère prédominance impaire peut éventuellement ne pas être une preuve suffisante d'influence continentale et qu'elle peut, dans certains cas, être d'origine diagénétique et ne pas provenir de la matière organique soluble originelle. Des expériences de chauffage d'une durée de quinze jours environ ont été faites sur l'échantillon 102-7 (1500m) à 200°C et à 230°C. Les distribu-

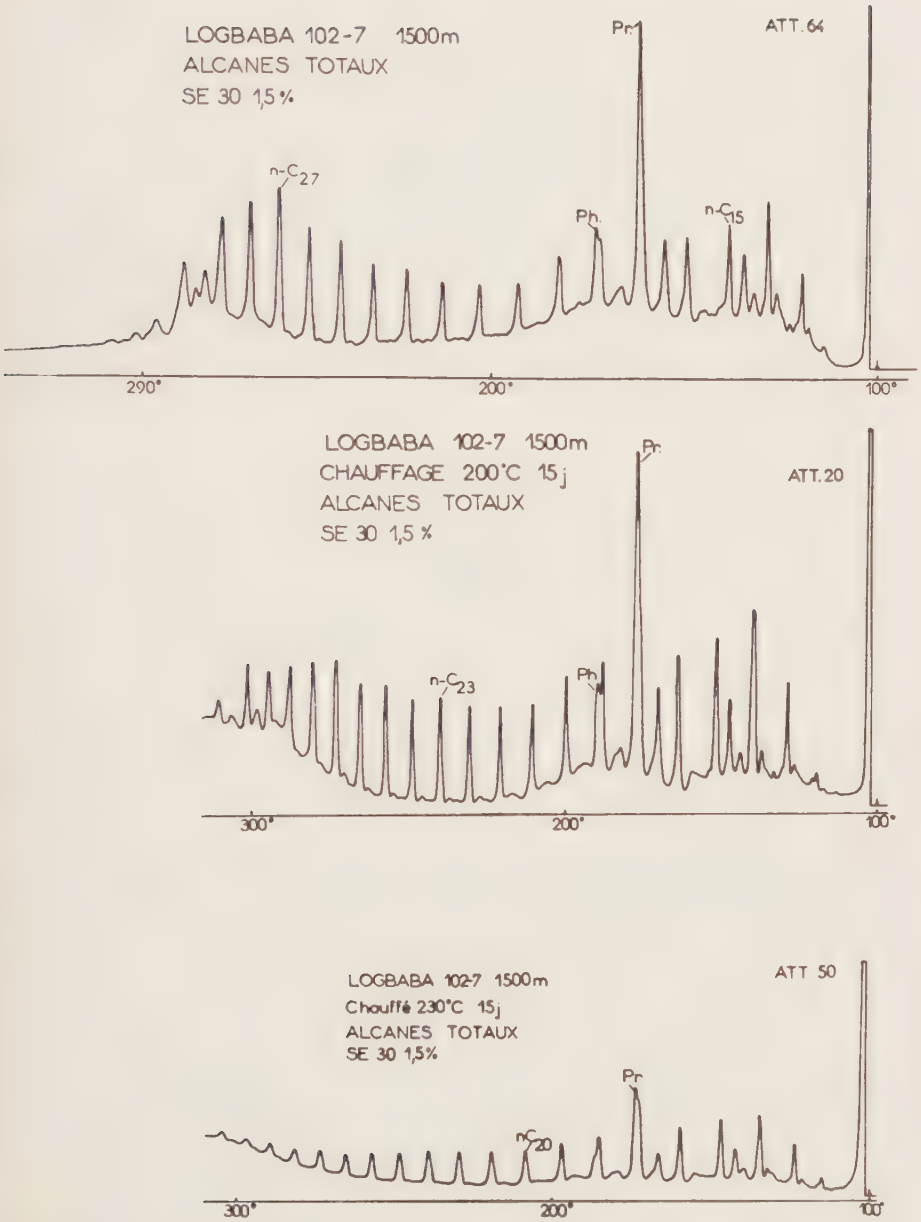


Figure 31: Expériences de chauffage de l'échantillon 102-7 (1500 m) : Alcanes totaux.

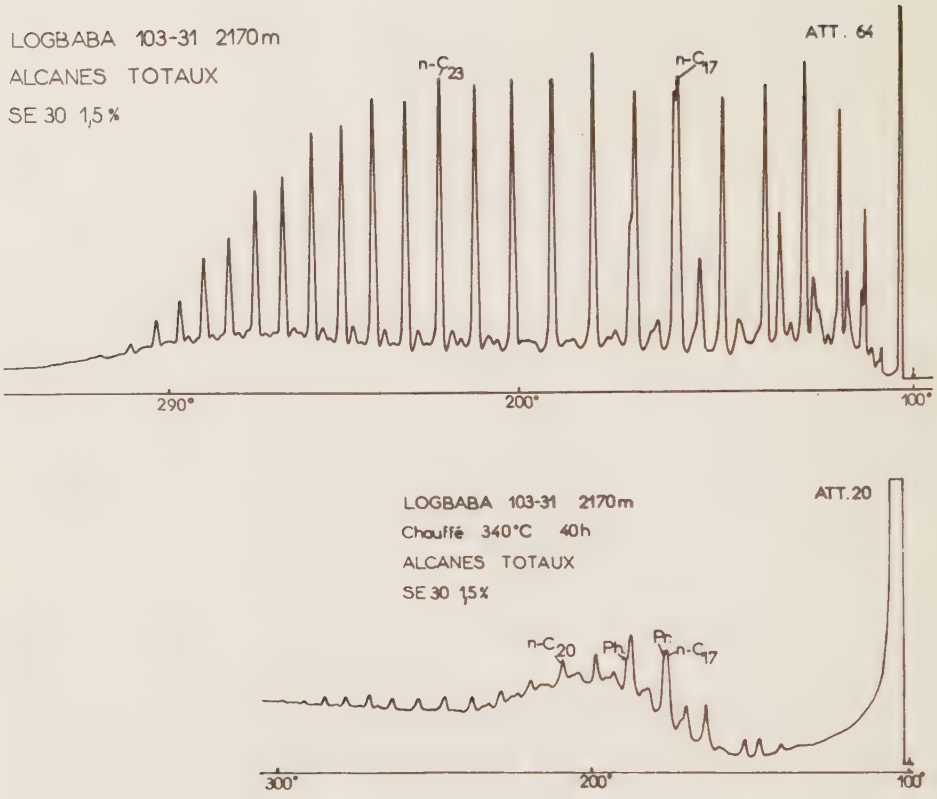


Figure 32: Expériences de chauffage de l'échantillon 103-31 (2170 m) : Alcanes totaux.

tions des alcanes totaux résultant de ces expériences ont été représentées dans la figure 31 , à côté de ceux de l'échantillon non chauffé. On remarque que, dans le cas de l'échantillon chauffé à 200°C, la distribution bimodale est moins accentuée et la prépondérance du pristane est diminuée par rapport à l'échantillon non chauffé. Cette diminution de la prépondérance du pristane est encore plus accentuée dans l'échantillon chauffé à 230°C. Les phénomènes observés vont en gros dans le sens des transformations notées le long de la série.

L'échantillon 103-31 (2200m) a été chauffé à 340°C pendant une quarantaine d'heures. La figure 22 montre la distribution des alcanes totaux de l'échantillon chauffé et non chauffé. Des composés légers ont été perdus à cause des faibles quantités d'alcanes présentes dans l'échantillon après chauffage. Mais on peut voir, que les longues chaînes ont été craquées et qu'il s'est formé un fonds non résolu entre C_{16} et C_{22}. La distribution des alcanes de l'échantillon chauffé présente de ce fait des analogies avec celles trouvées dans la série en dessous de 2800m. Cette expérience est à rapprocher du chauffage (375°C, 75 heures) de l'alcane normal en C_{28} sur bentonite par HENDERSON et al (1968) conduisant à des alcanes normaux plus légers, ainsi qu'à des composés ramifiés et cycliques.

On peut donc dire que ces expériences de chauffage ont conduit à des résultats hautement significatifs. Elles ont permis de confirmer les hypothèses essentielles qui étaient à la base de ce travail et en rendent les conclusions plus solides.

4. L'analyse des huiles :

Un certain nombre d'indices d'huiles et de gaz ont été détectés à Log Baba, comme l'indique la figure 13 . Nous voyons que dans le puits 103 trois indices d'huile ont été trouvés. La densité des huiles diminue avec l'enfouissement, ce qui est conforme à ce qu'on observe en général dans les bassins. Nous n'avons, malheureusement, pas pu obtenir des échantillons des deux huiles situées le plus haut (1810m et 2000m)

et notre étude se bornera, par conséquent, à l'huile située à 2364m. Il faut cependant quand même noter, que tous les indices d'huile ou de gaz ont été détectés entre 1700m et 2400m, zone qui tombe bien dans les limites, où les concentrations en alcanes sont les plus fortes (fig.15,16). LANDES (1967), se basant sur les résultats d'un certain nombre de puits de pétrole, a construit un diagramme délimitant les différentes zones où on peut s'attendre à trouver de l'huile ou du gaz suivant le gradient géothermique. Ce diagramme est représenté sur la figure 33 , la verticale rajoutée correspondant au gradient géothermique de la série Log Baba (3,2°C/100m). La zone, dont il était question au dessus, tombe à la limite inférieure de la zone intitulée "Huile et gaz" et à la limite supérieure de la zone "Huile légère et gaz". On ne peut pas considérer que l'huile à 2364m soit une huile légère, mais il ne faut pas oublier que le diagramme de Landes est très général et dans ce contexte on peut admettre qu'il est valable pour la série de Log Baba.

voir Figure 33 , p. 111

La composition de l'huile à 2364m est représentée par le Tableau VI et les figures 34,35.

Tableau VI

	HUILE (2364m)	LA 103-35
Quantité de départ (mg)	162	66 (extrait total)
Alcanes totaux (mg)	123	22
n-Alcanes	53	10
Alcanes ramifiés et cycliques	70	12

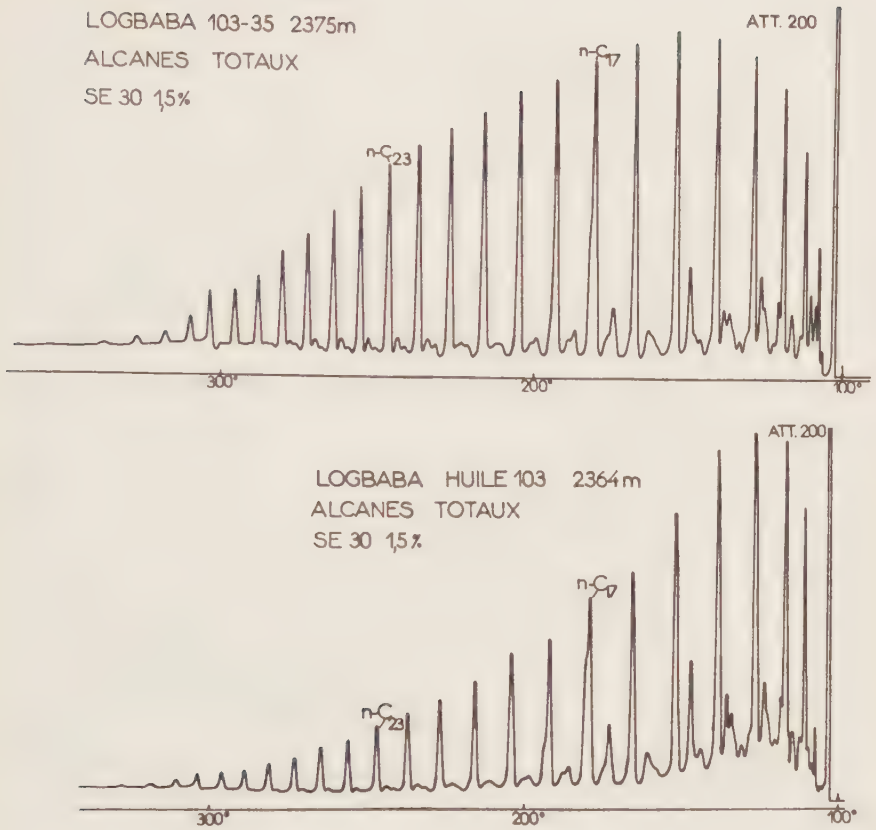


Figure 34: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes totaux de l'échantillon LA 103-35 (2375 m) et de l'huile 103 (2364 m).

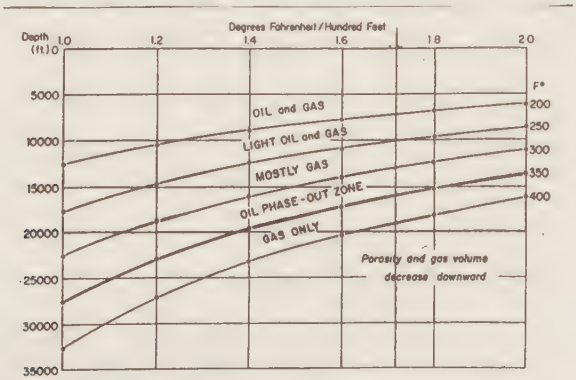


Figure 33: Présence d'huile et de gaz selon la température de la terre (d'après Landes, 1967).

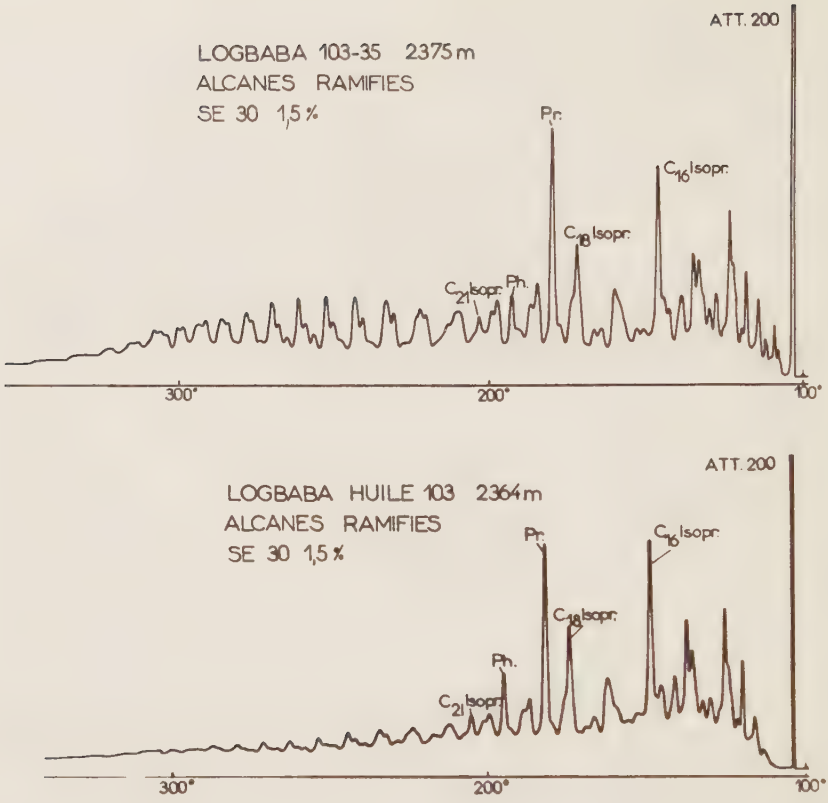


Figure 35: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes ramifiés de l'échantillon 103-35 (2375 m) et de l'huile 103 (2364 m).

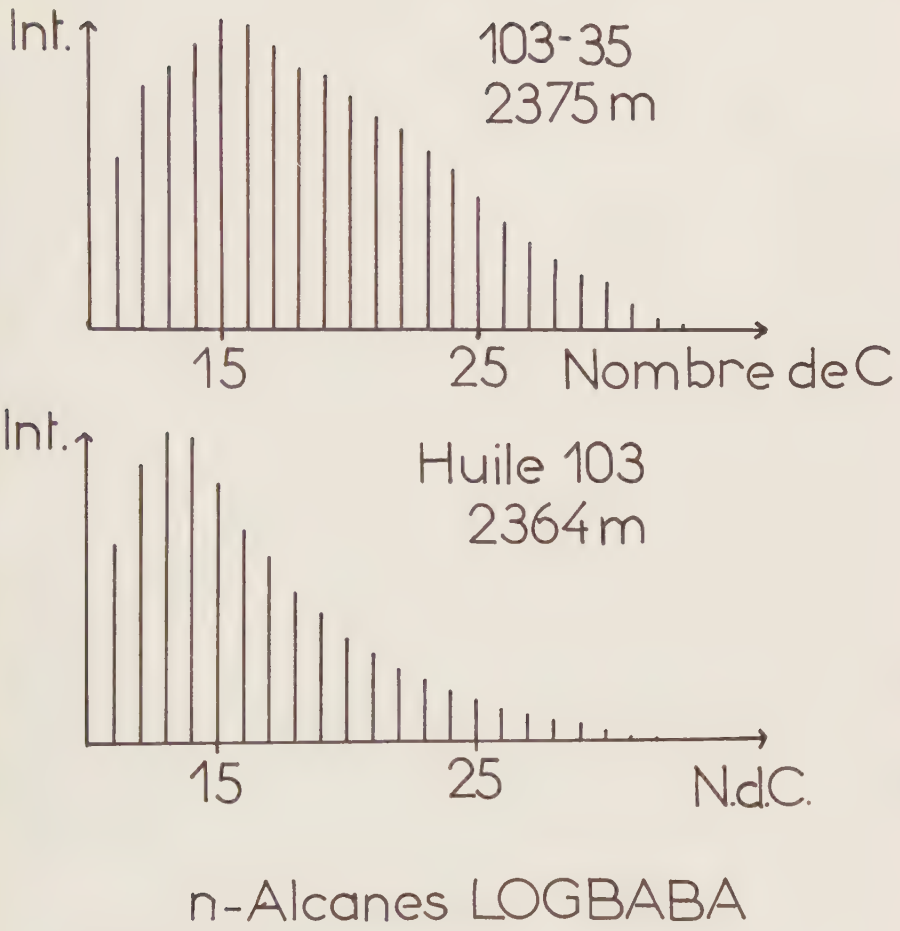


Figure 36: Histogramme des n-alcanes de l'échantillon 103-35 (2375 m) et de l'huile 103 (2364 m).

Cette huile est située dans une lentille gréseuse dont l'étendue latérale est faible (DUNOYER de SEGONZAC, 1968); on peut donc considérer qu'elle a été produite par les roches sédimentaires, dans lesquelles cette lentille est incluse. Les migrations se font, en général, dans le sens d'une diminution de pression, donc, le plus souvent, vers le haut; il existe pourtant de nombreux cas, où une migration latérale ou même descendante s'est produite (HUNT, 1968). Il semble, en tout cas, que les migrations primaires se fassent sur des distances assez faibles. L'échantillon 103-35 est situé à 2375m, c'est à dire juste en dessous de ce banc gréseux dans lequel l'huile a été détectée. Une comparaison de la composition des alcanes s'imposait donc (figures 34 35 et Tableau VI).

Plusieurs remarques générales peuvent être faites. La proportion des hydrocarbures saturés est beaucoup plus forte dans l'huile que dans la roche. Cette constatation avait déjà été faite par un certain nombre d'auteurs lors de la comparaison des extraits d'hypothétiques roches mères et des huiles de réservoirs voisins (HUNT et JAMIESON, 1956; HUNT 1961, BRAY et EVANS, 1965). HUNT et JAMIESON (1956) et HUNT (1961) notent d'autre part une augmentation des teneurs en naphtènes par rapport aux paraffines; une légère augmentation des quantités d'alcanes ramifiés et cycliques par rapport aux alcanes normaux apparait également à Log Baba. Il semble que l'explication la plus vraisemblable de ces phénomènes réside dans le processus de migration. Tout se passe, en fait, comme si on avait à faire à une chromatographie.

Si on compare les chromatogrammes des alcanes ramifiés de l'huile et de l'échantillon 103-35, on constate d'abord que les proportions des différents composés isoprénoïdes entre eux sont très semblables. Les composés isoprénoïdes ont été suggérés comme facteurs de corrélation par DEAN et WHITEHEAD (1963) et utilisés comme tels par WELTE (1967). On peut donc considérer, sur la base de ces critères, qu'une corrélation entre l'huile et la roche est assez vraisemblable. La similitude des spectres d'alcanes ramifiés et cycliques est d'ailleurs frappante jusque dans la région de C_{19}. Il y a au delà de C_{19} une très forte diminution des

teneurs en composés plus lourds; c'est ce qui frappe aussi, quand on compare les histogrammes des alcanes normaux (fig. 36).

Les études de BURST (1969) sur les sédiments et les huiles du Golfe du Mexique, ont montré que l'expulsion de l'avant dernière couche d'eau dans les argiles interstratifiées pouvait bien être, par son importance, à l'origine de la plupart des migrations d'huile. Comme cela a déjà été noté à propos du rôle des argiles, cette expulsion se fait à Log Baba entre 1200 et 3000m, zone qui contient également tous les indices d'huiles et de gaz. Tous les processus de migration quelque peu vraisemblables décrits dans la littérature conduisent à une diminution des composés lourds par rapport aux légers, que ce soit la solubilité micellaire décrite par BAKER (1959) ou la chromatographie frontale énoncée par MEINSCHEIN (1968). Même une simple solubilité dans l'eau ou du gaz conduirait au même résultat. Les diminutions en composés lourds dans l'huile par rapport au sédiment, que nous constatons à Log Baba, sont donc tout à fait vraisemblables, que la migration se soit faite selon le mode de BAKER ou de MEINSCHEIN. Il n'est pas impossible que les fortes proportions de gaz formées dans les couches inférieures de Log Baba puissent être à l'origine d'un processus de chromatographie frontale dans le sens de celui de MEINSCHEIN. La migration d'huile dans la lentille gréseuse à partir des sédiments avoisinants pourrait bien expliquer la concentration un peu faible d'alcanes dans l'échantillon 103-35.

CONCLUSION

L'étude de la matière organique contenue dans la série sédimentaire de Log Baba a montré que cette série était tout à fait indiquée pour une étude de la diagénèse. Elle a permis de confirmer les critères d'homogénéité définis par les géologues, non seulement à l'aide de facteurs de corrélation comme les composés isoprénoïdes, mais encore grâce à l'apparition progressive, pratiquement d'un échantillon à l'autre, des phénomènes observés.

Les couches supérieures ont permis, grâce à la composition des alcanes normaux et des alcanes ramifiés et cycliques, de constater l'origine marine de la matière organique de départ. L'évolution se fait à partir de 1200m, profondeur correspondant à une température de 65°C, au fur et à mesure de l'enfouissement, par la genèse d'alcanes normaux et d'alcanes ramifiés conduisant à une forte augmentation du rapport alcanes totaux/Carbone organique total. Ce rapport passe par un maximum à 2200m et diminue fortement en dessous de cette profondeur, à cause du craquage des hydrocarbures formés, pour tomber à des valeurs très faibles au fond des forages. Tous ces phénomènes s'accompagnent de changements de distribution dans la composition des alcanes et ont pu, en grande partie, être confirmés par des essais de maturation thermique artificielle au laboratoire.

Le craquage, relativement rapide après la genèse, puisqu'il suffit d'une différence de profondeur de 1000m, est certainement un facteur limitatif supplémentaire dans la formation de pétrole et peut expliquer, en partie, le faible rendement d'huile accumulée dans les bassins.

Tous les indices d'huiles et de gaz sont trouvés à Log Baba entre 1700m et 2400m de profondeur. Comme cette étude l'a montré, cette zone est celle où la concentration en alcanes est la plus forte. Ce fait tendrait à confirmer l'hypothèse que les migrations primaires se font sur des distances relativement faibles. L'expulsion de l'avant dernière couche d'eau des argiles interstratifiées, qui se fait à Log Baba entre 1200m et 3000m , pourrait bien fournir l'eau pour les migrations. Ces deux phénomènes, l'expulsion d'eau et la forte concentration en alcanes due à la genèse, pourraient bien être des phénomènes complémentaires, tous deux nécessaires dans le processus de formation du pétrole dans les roches argileuses.

La comparaison de l'huile provenant d'une lentille gréseuse à 2364m, avec la matière organique d'un échantillon situé peu en dessous, montre, par le "spectre" des composés isoprénoïdes, qu'une corrélation est

vraisemblable. L'huile fait preuve d'un fort enrichissement en alcanes par rapport à l'extrait du sédiment. La composition des alcanes jusqu'en C_{19} est très semblable, mais la concentration des composés lourds est fortement diminuée dans l'huile, aussi bien dans les alcanes normaux que dans les alcanes ramifiés. Tous ces phénomènes sont probablement des conséquences du processus de migration.

Une telle étude peut fournir des renseignements intéressants au point de vue de l'exploration. Les concentrations en alcanes totaux sont les plus fortes entre 1500m et 2700m et il est probable que, dans le contexte lithologique et géochimique de Log Baba, ce soit la zone la plus intéressante au point de vue pétrolier. Tous les indices sont d'ailleurs situés dans ces limites de profondeur. Au dessus de 1500m, il n'y a vraisemblablement pas assez d'hydrocarbures formés; en dessous de 2700m, le manque de pétrole pourrait s'expliquer, par exemple, par un craquage conduisant à des gaz sous l'influence des températures élevées et des effets catalytiques ou par l'absence de pièges efficaces. Dans de nombreux autres bassins bien plus hétérogènes que celui de Douala, du pétrole a été trouvé à 4000m de profondeur et plus; il est certain que, dans de tels bassins, le nombre de paramètres en présence est bien plus grand encore qu'à Log Baba. On pourrait assez bien comprendre qu'une huile formée à une profondeur relativement faible et enfouie par la suite, ait pu être plus ou moins soustraite dans la roche réservoir aux effets catalytiques des argiles et se retrouver à des profondeurs plus importantes sans avoir été trop craquée.

Le genre d'étude entrepris sur la série de Log Baba, basé sur une collaboration étroite entre le géologue et le chimiste, présente certainement un intérêt dans d'autres bassins plus complexes.

REFERENCES

- BAKER E.G., 1959, Science, 129, 871.
- BAYLISS G.S., 1968, Communication personnelle.
- BLUMER M., MULLIN M.M. et THOMAS D.W., 1963, Science, 140, 974.
- BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965a , Science, 147, 1148.
- BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965b , Science, 148, 370.
- BLUMER M. et SNYDER W.D., 1965, Science, 150, 1588.
- BRAY E.E. et EVANS E.D., 1965, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 49, 248.
- BRIESKORN C.H. et ZIMMERMANN K., 1965, Experientia, 21, 385.
- BURST J.F., 1969, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 53, 73.
- CLARK R.C. et BLUMER M., 1967, Limnology and Oceanography, 12, 79.
- CONNAN J., 1967, Résultats non publiés.
- DEAN R.A. et WHITEHEAD E.V., 1963, Proc. Sixth World Petroleum Congr., section 5, 261.
- DOUGLAS A.G. et EGLINTON G., 1966, dans Comparative Phytochemistry par T. Swain, p.57 , Academic Press.
- DOUGLAS A.G., EGLINTON G. et HENDERSON W., 1966, dans Advances in Organi. Geochemistry, 1966, par Hobson G.D. et Speers G.C., Pergamon Press.
- DUNOYER DE SEGONZAC G., 1964, Bull. Carte Géol. Alsace Lorraine, 17, 287
- DUNOYER DE SEGONZAC G., 1968, Communication personnelle.
- DUNOYER DE SEGONZAC G., 1969, Thèse.
- HAN J., Mc CARTHY E.D., VAN HOEVEN W., CALVIN M. et BRADLEY W.H., 1968a Proc. Nat. Acad. Sciences, 59, 29.
- HAN J., Mc CARTHY E.D., CALVIN M. et BENN M.H., 1968b , J. Chem.Soc., 1968, 2785.
- HENDERSON W.,EGLINTON G., SIMMONDS P. et LOVELOCK J.E., 1968, Nature, 219, 1012.
- HUNT J.M. et JAMIESON G.W., 1956, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 40, 477.
- HUNT J.M., 1961, Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 37.
- HUNT J.M., 1962, dans Proceedings of the International Scientific Oil

Conférence, 8-13 Octobre 1962, Budapest, Hongrie.

- HUNT J.M. , 1968, World Oil, 167, 140.

- JOHNS R.B., BELSKY T., Mc CARTHY E.D., BURLINGAME A.L., HAUG P., SCHNOES H.K., RICHTER W. et CALVIN M., 1966, Geochim. et Cosmochim. Acta, 30, 1191.
- JURG J.W.et EISMA E. , 1964, Science, 144, 1451.
- KOONS C.B., JAMIESON G.W. et CIERESZKO L.S., 1965, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 49, 301.
- KUBLER B., KULBICKI G. et VANDERWEIDE B., 1965, Communication du Groupe Géochimie Sédimentologie, S.N.P.A., Pau.
- LANDES K.K., 1967, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 51, 828.
- LOUIS M.C., 1964, dans Advances in Organic Geochemistry, 1964, par Hobson G.D. et Louis M.C., Pergamon Press, 1966, 85.
- LOUIS M.C. et TISSOT B.P., 1967, dans Proceedings of the Seventh World Petroleum Congress, Mexico, 1967, Vol.2, 47.
- MEINSCHEIN W.G., STERNBERG Y.M. et KLUSMAN R.W., 1968, Nature, 220, 1185
- MILLOT G., 1964, Géologie des argiles, Masson, p. 306.
- ORO J. et NOONER D.W., 1967, Nature, 213, 1082.
- PHILIPPI G.T., 1965, Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1021.
- REYRE D., 1964, Congr. Geol. Int., Assoc. Serv. Geol. Afr., Symposium Paris, Nov. 1964.
- ROBINSON W.E., CUMMINS J.J. et DINEEN G.U., 1965, Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 249.
- SIESKIND O., 1969, Résultats non publiés.
- STEVENS N.P., BRAY E.E. et EVANS E.D., 1956, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 40, 975.
- VERÇAEMER M., 1968, Résultats non publiés.
- WEAVER M., 1967, dans Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry par Nagy B. et Colombo U., p.37, Elsevier.
- WELTE D., 1967, Erdöl une Kohle, 20, 65.

C H A P I T R E III

E T U D E D E L A M A T I E R E O R G A N I Q U E

D U S C H I S T E B I T U M I N E U X D E M E S S E L

ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SCHISTE BITUMINEUX DE MESSEL

Le schiste bitumineux de Messel correspond à des dépôts lacustres éocènes, formés dans de petits fossés d'effondrement, où la subsidence a été compensée par la sédimentation (MATTHES, 1956). L'épaisseur de la formation atteint 190m; les couches n'ont pratiquement jamais été enfouies plus profondément (MATTHES, 1968). Il s'agit donc d'un sédiment très peu évolué, tout à fait indiqué pour l'étude des premiers stades de la diagénèse. Le schiste bitumineux de Messel est renommé pour sa faune et sa flore fossiles (ENGELHARDT, 1922; TOBIEN, 1955).

Les échantillons qui ont fait l'objet de ce travail sont assez conformes à la description de MATTHES (1968). Il s'agit d'une argilite bitumineuse, dont la couleur varie du noir au gris-brun. Après séchage et broyage, on obtient une poudre de couleur brune. A l'état frais, les échantillons contiennent une forte proportion d'eau et présentent un aspect feuilleté. Les couches de schiste bitumineux sont séparées par des intercalations fines, sablo-argileuses, de couleur jaune, d'épaisseur le plus souvent inférieure au millimètre. De plus, on trouve souvent des amas lenticulaires, mesurant quelques milimètres.

D'après MATTHES (1968), les schistes bitumineux de Messel contiennent environ 25% de matière organique et 35% de matière minérale, l'eau représentant le reste. La partie minérale est composée en majorité de minéraux argileux, surtout de la montmorillonite; les mesures de pH révèlent une très légère basicité (SITTLER, 1968).

Les échantillons, sur lesquels nous avons travaillé, ont été fournis par la firme YTONG AG, Francfort; un petit échantillon a été fourni par CONNAN, SPNA, Pau. Les études sur les alcanes et les alcools ont été faites sur les échantillons des deux provenances et ont donné des résultats identiques, par extraction avec des solvants différents (éther de pétrole pour l'échantillon fourni par la SNPA). Ce qui va suivre s'applique à l'échantillon fourni par YTONG AG.

Les échantillons ont été séchés, lavés et broyés, selon les méthodes décrites dans la partie expérimentale. L'échantillon sec contenait 30% de carbone organique total. Les extractions ont porté sur 1000g de roche séchée et broyée. Elles ont été effectuées selon les méthodes décrites précédemment, en utilisant un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (4/1 en volume). Ce mélange conduit à une extraction moins complète que le mélange benzène-méthanol (3/1), mais il a l'avantage de fournir un extrait beaucoup plus propre et, par conséquent, beaucoup plus facile à analyser. Nous avons obtenu, après évaporation des solvants, 9,9g d'extrait total par 1000grammes de roche*. Cet extrait a été chromatographié sur gel de silice. Trois fractions ont été éluées: F_1 (2,5g) par l'éther de pétrole, F_2 (4,7g) par un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (4/1 en volume), F_3 (2,3g) par un mélange de benzène et de méthanol (3/1 en volume). Ces fractions ont été rechromatographiées sur gel de silice.

1. Les alcools :

La fraction F_2 a été chromatographiée sur colonne de gel de silice (250g). Par élution au mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (90/10), on obtient un mélange cristallisé de polarité voisine de celle des monoalcools. Ce mélange forme quatre taches principales en couche mince sur silice normale (figure 37); nous les appellerons A_1, A_2, A_3, A_4 par polarité croissante. A_1 n'a pas été étudiée. A_2 a la même R_F sur plaque de silice que les alcools triterpéniques (composé de référence utilisé: le lanostérol). A_3, qui est la fraction la plus importante, a le même R_F sur plaque que les 4-méthylstérols (composé de référence utilisé : zymostérol). A_4, qui forme une tache moins nette que les autres, a un R_F qui correspond sensiblement aux stérols (composé de référence utilisé: cholestérol). Le spectre infra-rouge d'un mélange (A_2 + A_3) montre que nous avons à faire à des alcools secondaires.

Le mélange $A_1+A_2+A_3+A_4$ est séparé sur une colonne de 300g de gel de silice.

* Une extraction poussée au benzène/méthanol (3/1) conduit à 3,5g d'extrait total par 100grammes de roche).

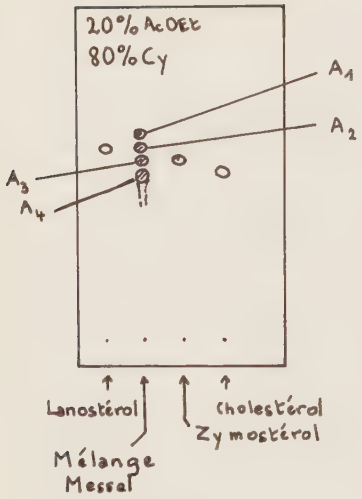


Figure 37

La séparation est rendue difficile par la polarité très voisine des différents constituants. Après plusieurs chromatographies successives sur colonne de gel de silice et sur couche mince préparative, on obtient 78mg de pur, qui donnent après acétylation (Ac_2O,Py) 67mg d'acétates repurifiés en couche mince préparative. Des chromatographies ultérieures conduisent encore à une centaine de milligrammes de A_2 presque pur et à 400mg d'un mélange contenant d'après les plaques de silice environ 80% de A_3 et 20% de A_2. Une chromatographie en couche mince préparative sur une faible partie de ce dernier mélange conduit à un échantillon de A_3 pur. Les chromatogrammes en phase gazeuse (3% SE 30) de A_2 et A_3 acétylés sont représentés sur la figure 38 . Le mélange A_2 acétylé montre plusieurs taches sur plaque analytique de silice imprégnée au nitrate d'argent (figure 39). Une colonne de gel de silice imprégnée de nitrate d'argent conduit à 16mg de a_2 qui se révèle pur en chromatographie en phase gazeuse. (F = 292°-294°). Le spectre de masse (figure 40) montre, par la présence d'un pic moléculaire à m = 468 et d'une fragmentation importante à m/e = 301 (M — 167), que nous avons probablement à faire à un alcool polycyclique de la série de l'arborane (VORBRUGGEN et al., 1963). a_2 a été identifié avec l'acétate d'isoarborinol 1, composé dont nous disposions d'un échantillon de référence, sur les

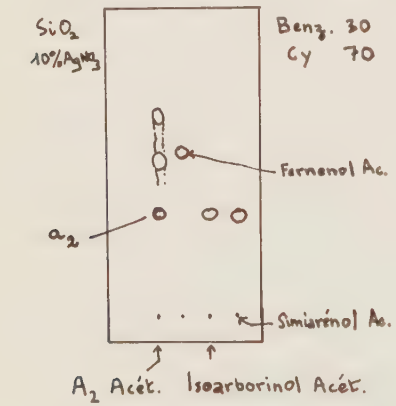


Figure 39.

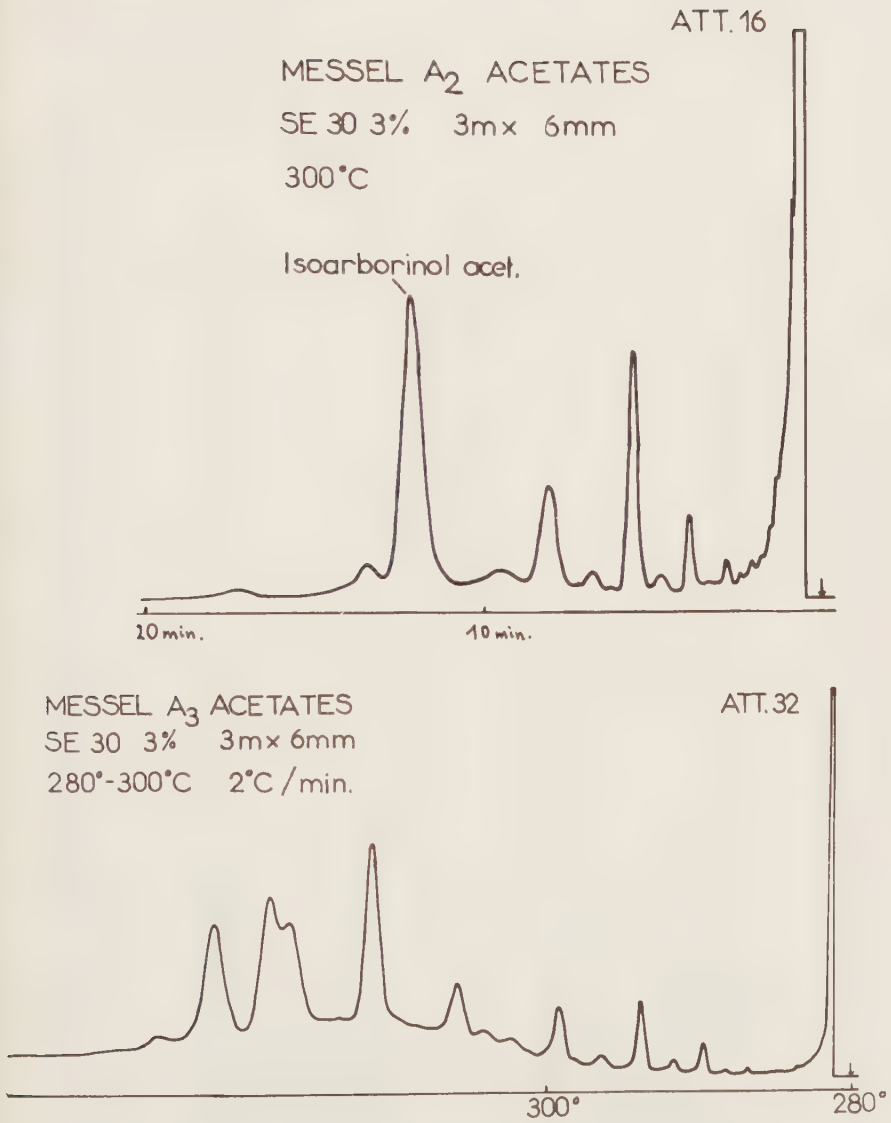


Figure 38: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcools A_2 et A_3 acétylés de Messel.

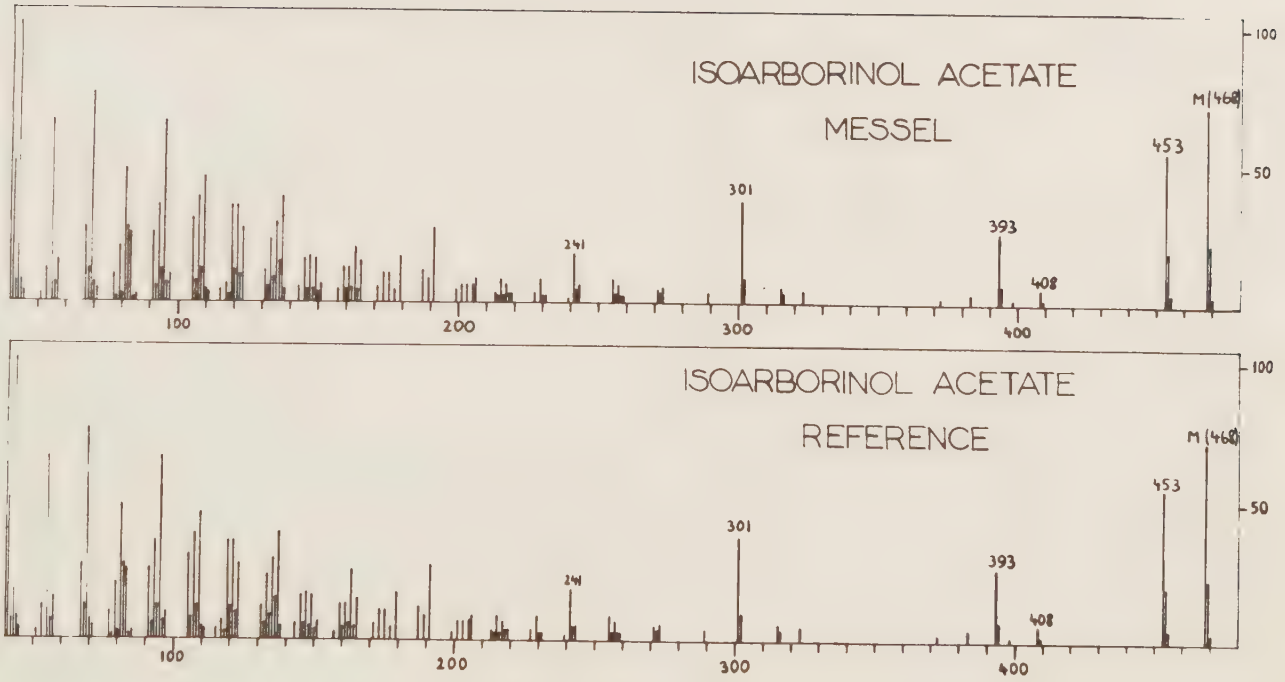


Figure 40: Spectres de masse de l'acétate d'isoarborinol de Messel et du produit de référence.

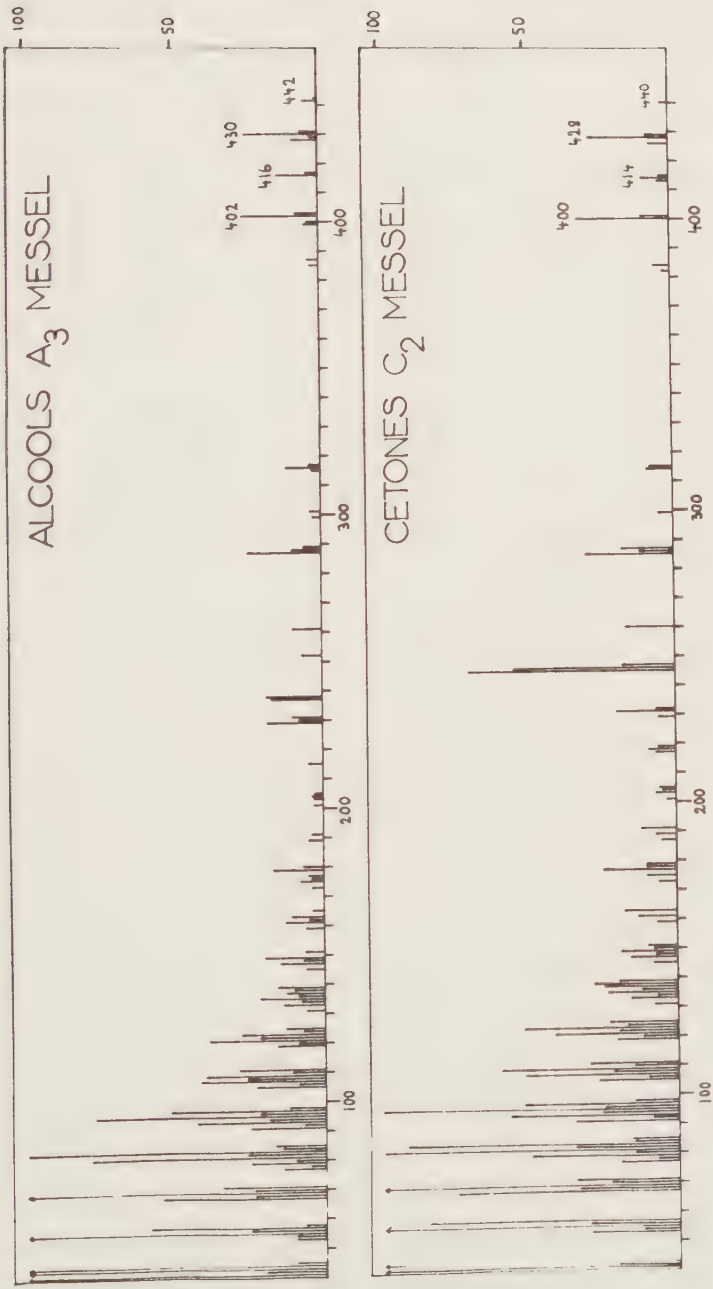
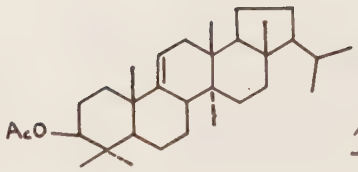


Figure 41: Spectres de masse des alcools A_3 et des cétones C_2 de Messel.



1

critères suivants: R_F sur plaque de silice imprégnée au nitrate d'argent (figure 39); point de fusion: 292-294°C (littérature: 296-298°C par NISHIMOTO et al., 1968; 287-288°C par VORBRUGGEN et al., 1963), spectre infra-rouge, chromatographie en phase gazeuse (3% SE 30; 2% OV 17), spectrométrie de masse (figure 40) et oxydation en arborinone (CrO_3/AcOH). Le spectre RMN montre la présence de groupements méthyles à 1,26ppm, 1,05ppm, 0,87ppm (3), 0,81ppm et 0,76ppm (2).

Aucun autre composé n'a pu être caractérisé dans le mélange A_2; par contre, l'absence des acétates de fernénol et de simiar énol, dont la figure 39 montre les R_F sur plaque et qui donnent en spectrométrie de masse des fragmentations analogues à la série de l'arborane, a été établie par chromatographie en phase gazeuse.

Aucun composé n'a été identifié dans le mélange A_3; le spectre de masse de A_3 indique la présence de pics moléculaires à M = 402, 416, 428, 430 et 442 (figure 41).

Le groupe des triterpénoïdes de la série de l'arborane est relativement nouveau. L'isoarborinol a été isolé à partir de *Glycosmis arborea* (Rutacée) (PAKRASHI et al., 1964; VORBRUGGEN et al., 1963), *Hedyotis acutangula* (Rubiacée) (HUI et LAM, 1965) et *Imperata cylindrica* var. *koenig i* (Graminée) (NISHIMOTO et al., 1968). Sa structure a été déterminée notamment par méthode cristallographique (KENNARD et al.,1965).

Des triterpénoïdes ont été assez souvent détectés dans les sources géologiques. Des alcools triterpéniques ont été isolés à partir de lignite tchécoslovaque (JAROLIM et al., 1958). BARTON et al. (1956) ont isolé une lactone triterpénique à partir d'un pétrole. Un certain effort a porté ces dernières années sur les composés polycycliques saturés (stéranes et triterpanes), qui sont responsables de l'activité optique des fractions hydrocarbures des pétroles et sont également présents dans certains sédiments. Ils présentent un grand intérêt en tant que marqueurs

biologiques et indicateurs paléoécologiques. BURLINGAME et al., (1965) et HENDERSON et al. (1968) ont isolé des stéranes et des triterpanes à partir du schiste bitumineux de Green River. HILLS et al. (1966) ont montré la présence d'un triterpane, le gammacérane, dans la même roche. Il s'agit là, probablement, de produits de réduction de composés triterpéniques, par exemple des alcools ou des cétones correspondants. HILLS et WHITEHEAD (1966) ont isolé des triterpanes à partir d'un pétrole nigérian. La structure, déterminée par méthode radiocristallographique, d'un spirotriterpane a été décrite dans le même pétrole par HILLS et al. (1968). Il s'agit là certainement d'un résultat de réarrangement acido-catalysé, qui pourrait bien limiter le rôle joué par ces produits, en tant qu'indicateurs paléoécologiques ou en tant que reflet d'un certain type de végétation. Nous avons, pour la première fois, isolé un alcool triterpénique intact et des alcools polycycliques, en général, à partir d'une roche sédimentaire. Dans les autres cas, les conditions oxydantes, réductrices, acides ou thermiques règnant dans la roche lors de la diagénèse avaient provoqué une certaine transformation des composés de départ. Nous n'avons pas réussi à détecter de traces d'alcools triterpéniques dans l'échantillon de Green River Shale, que nous avions à notre disposition.

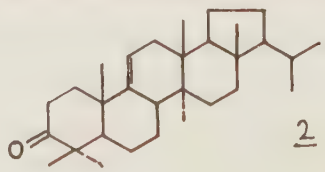
La sensibilité de l'isoarborinol à l'oxydation, à la réduction et aux traitements acides fait penser que les sédiments de Messel ont connu une diagénèse très douce. Il n'est pas déraisonnable de penser que de la matière organique pourrait être incluse entre les feuillets de montmorillonite et se trouver ainsi plus ou moins protégée (IMMEL, 1960). Nous ne savons pas de quelles plantes fossiles l'isoarborinol provient. Il est toutefois remarquable que l'isoarborinol n'a été isolé jusqu'à présent qu'à partir de plantes tropicales; or la flore et la faune fossiles trouvées dans le schiste bitumineux de Messel sont fortement apparentées à la flore et à la faune actuelles du Sud-Est asiatique, comme l'ont montré les études de ENGELHARDT (1922) et TOBIEN (1955). Une étude micro-

palinologique est venue confirmer cette hypothèse (SITTLER,1968). Il semble dès lors possible d'envisager une approche paléoécologique à partir de l'étude des composés organiques de certaines roches sédimentaires.

2. Les composés cétoniques :

Deux mélanges de composés cétoniques ont été détectés dans les fractions éluées de la colonne au gel de silice faite sur F_2 avec le mélange éther de pétrole-benzène (1/1) (spectre infra-rouge). Ces mélanges C_1 et C_2 ont été repurifiés par chromatographie sur couche mince préparative. Ils forment une seule tache sur plaque de silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent. Une comparaison des R_F avec des composés de référence (figure 42) montre que C_1 (30mg) a le même R_F sur plaque que l'arborinone (préparée par oxydation de l'isoarborinol) et que C_2 (50mg) a le même R_F que la friedeline. On dispose, en outre, d'une centaine de milligrammes de mélange C_1+C_2 non séparés. La mélange C_1 présente, en chromatographie en phase gazeuse, un pic fortement prédominant (figure 43) qui coincide avec celui de l'arborinone. C_1 a été recristallisé trois fois dans l'éther de pétrole; le spectre infra-rouge et le spectre de masse (m/e = 424, 409, 339, 271, 257, 245) obtenus sont identiques à ceux de l'arborinone 2 (figure 44). Point de fusion: 208-210°C (référence: 210-212°C; littérature: 214°C d'après VORBRUGGEN et al., 1963). Une séparation du composé principal de C_1 par chromatographie en phase gazeuse préparative est venue confirmer ce résultat .

Figure 42



2

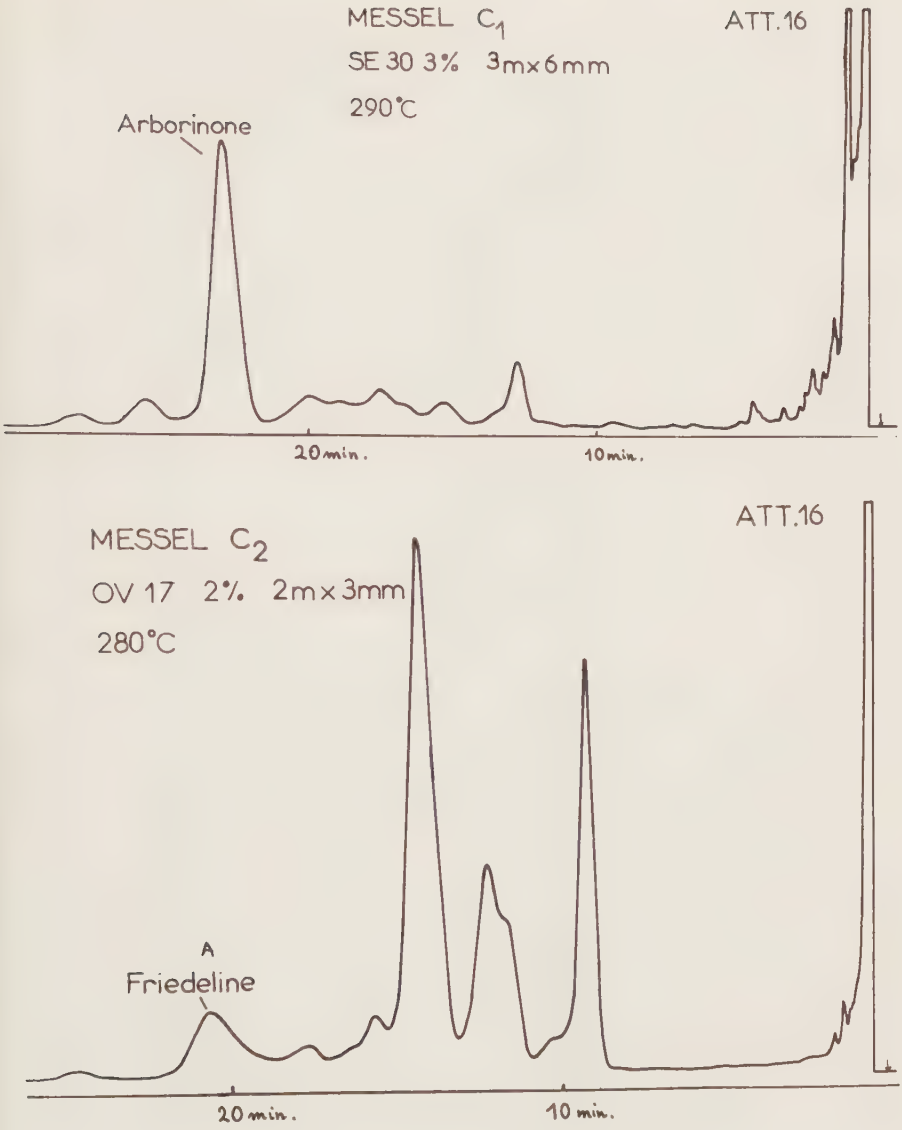


Figure 43: Chromatogrammes en phase gazeuse des cétones C_1 et C_2 de Messel.

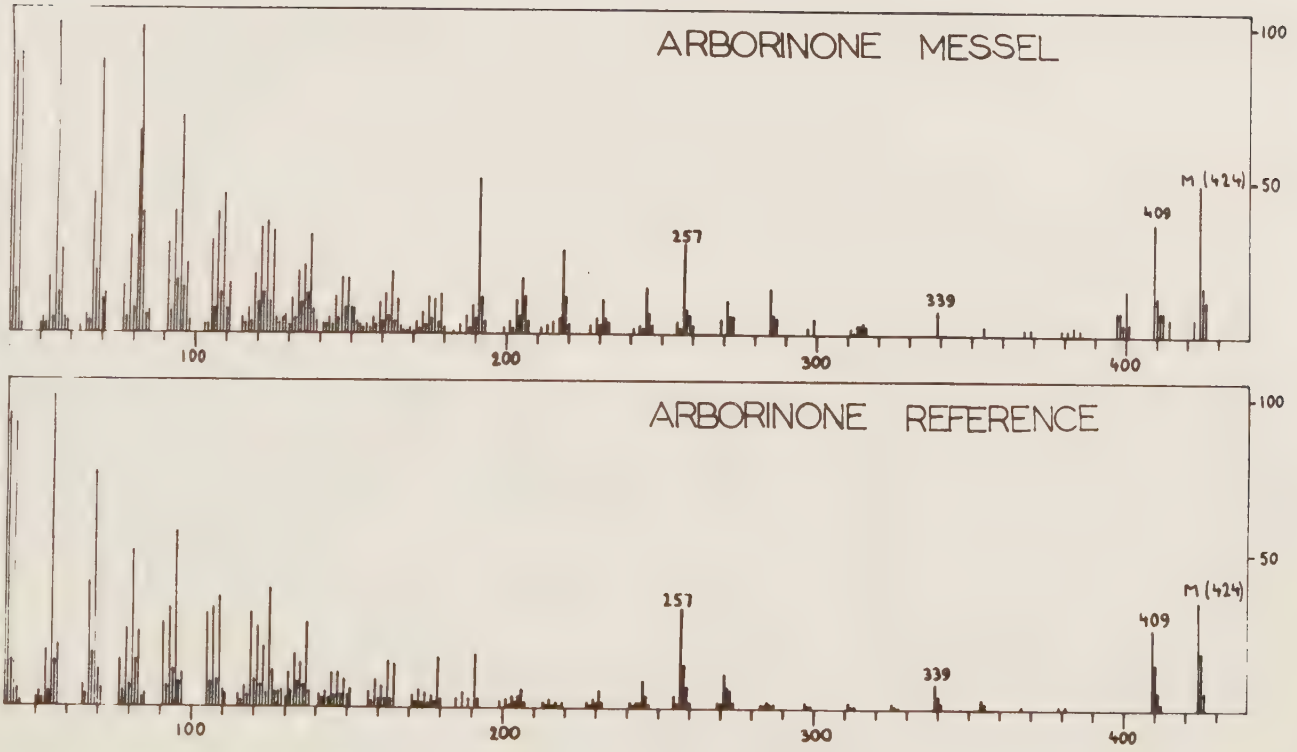


Figure 44: Spectres de masse de l'arborinone de Messel et du produit de référence.

La réduction du composé obtenu par recristallisation de C_1 par la méthode de Wolff-Kishner, conduit à un composé identique à l'arborène: F = 245-247°C; référence: 247-247,5°C; littérature: 247-247,5°C par WORBRUGGEN et al., 1963; R_F sur plaque de silice imprégnée au nitrate d'argent; chromatographie en phase gazeuse(3% SE 30); spectre de masse: m/e = 410, 395, 325, 257, 243, 231.

Le mélange C_2 présente en chromatographie en phase gazeuse cinq pics importants (figure 43). Ceci est confirmé par spectrométrie de masse (M = 400, 414, 426, 428, 440) (figure 44). Un échantillon de friedeline (M = 426) co-injecté sur deux colonnes de chromatographie en phase gazeuse (3% SE 30 et 2% OV 17) coïncide avec le pic A du chromatogramme. La présence de ce composé (même R_F sur plaque; coincidence en chromatographie en phase sur deux phases différentes; présence d'un pic à M = 426 sur le spectre de masse). Aucun des autres composés n'a pu être caractérisé.

est donc très probable

Si on compare le chromatogramme en phase gazeuse du mélange C_2 (figure 43) avec celui des alcools A_3 (figure 38), on est frappé par une forte analogie. Celle-ci est confirmée par la présence dans le spectre de masse (figure 44) de pics moléculaires à M = 400, 414, 426, 428 et 440, alors que le spectre de masse de A_3 (figure 44) présentait des pics moléculaires à M = 402, 416, 428, 430 et 442 à peu près dans les mêmes proportions. La présence d'autre part de l'arborinone et de l'alcool correspondant, l'isoarborinol, conduit à se demander, si on n'a pas tout simplement à faire à des équilibres d'oxydo-réduction déterminés par des conditions du milieu. Des cétones triterpéniques, notamment la friedeline, ont été isolées à partir de lignite tchécoslovaque par JAROLIM et al. (1958). Mais c'est la première fois que des composés de ce genre ont été caractérisés dans une roche sédimentaire.

La friedeline est un composé assez répandu dans le domaine des végétaux supérieurs (KARRER, 1958). L'arborinone, par contre, n'a été isolée, jusqu'à présent, qu'à partir d'une plante tropicale poussant à

Hong Kong, *Hedyotis Acutangula*, de la feuille des Rubiaceae, où elle accompagne d'ailleurs les alcools épimères correspondants, l'arborinol et l'isoarborinol (HUI et LAM, 1965).

3. Les Alcanes :

La fraction F_1 a été rechromatographiée sur gel de silice (120g). Elle donne une fraction f_1 (1130mg) homogène sur plaque de silice normale, et présentant le même R_F que les hydrocarbures saturés. Sur plaque de silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent, cette fraction f_1 indique pourtant la présence d'un certain nombre de produits autres que les alcanes. Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'oléfines. La fraction f_1 a été chromatographiée sur colonne de gel de silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent (60g) et a conduit à l'isolement de 226mg d'alcanes (pureté vérifiée sur plaque). Ces alcanes ont été séparés sur tamis moléculaires 5 A (8g) en alcanes normaux (168mg) et alcanes ramifiés et cycliques (58mg). Les chromatogrammes des alcanes totaux, normaux et ramifiés et cycliques ont été représentés sur la figure 45 .

Le rapport alcanes totaux/carbone organique total a une valeur de 0,0007, dont la faiblesse est caractéristique d'un sédiment peu diagénétisé. Cette valeur est comparable à celles que nous avons obtenues dans les couches supérieures du bassin de Douala*;

Les alcanes normaux sont en forte prépondérance par rapport aux alcanes ramifiés et cycliques. Ils présentent une prédominance des composés à nombre de carbone impair très forte entre C_{23} et C_{33}; une telle prédominance est caractéristique des cires cuticulaires des végétaux supérieurs et montre bien l'origine terrestre de la matière organique contenue dans les sédiments de Messel. La prédominance du n-octadécane

---

* La valeur du rapport alcanes totaux/carbone organique total est certainement plus élevéeici d'un facteur de 2 à cause du mode d'extraction utilisé, plus sélectif, utilisant le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (4/1) au lieu du mélange benzène-méthanol (3/1); cela ne change rien à la remarque faite sur la faiblesse de ce rapport.

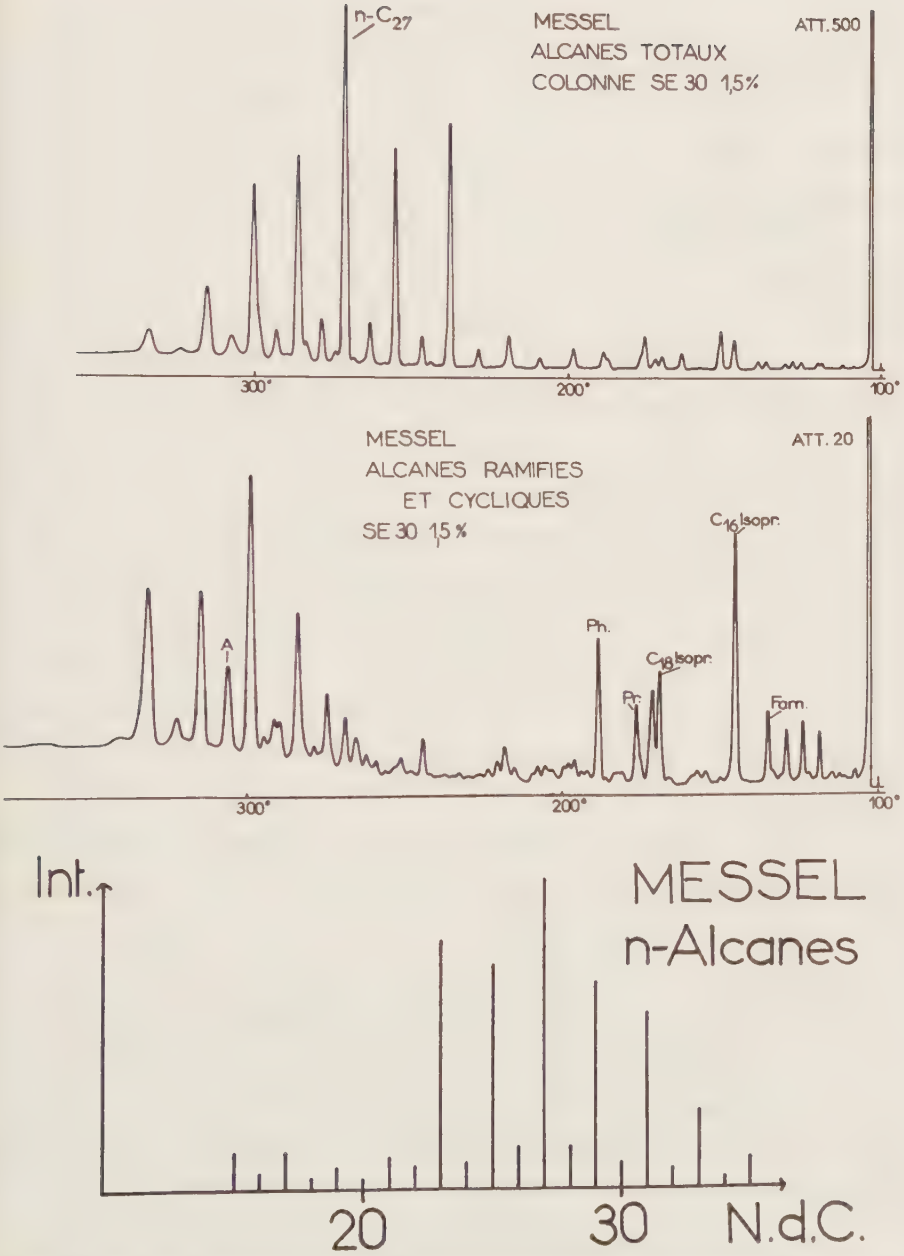
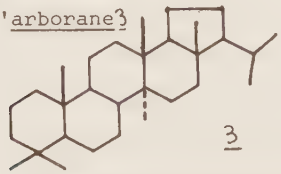


Figure 45: Chromatogrammes en phase gazeuse des alcanes du schiste bitumineux de Messel.

notée par WELTE (1965) n'a pas été retrouvée.

Les alcanes ramifiés et cycliques présentent, outre les composés isoprénoïdes, un certain nombre de composés importants sortant sur les chromatogrammes entre n-C_{27} et n-C_{35}. Ils pourraient bien correspondre à des composés polycycliques saturés; par ex. le pic correspondant à l'arborane 3



3

coinjecté avec le mélange des alcanes ramifiés et cycliques, coincide exactement sur la colonne utilisée avec le pic A, mais aucune caractérisation définitive n'a été effectuée. Si le composé se révélait être de l'arborane, sa présence serait facile à expliquer comme produit de réduction de l'isoarborinol, ou de la cétone correspondante, l'arborinone. Comme nous le verrons plus loin, des composés aromatiques, probablement reliés à l'adiantane, sont présents dans les sédiments de Messel. Le pic de l'adiantane, coinjecté avec les alcanes ramifiés et cycliques, ne coincide pourtant avec aucun des pics importants du chromatogramme. Les composés isoprénoïdes présentent une distribution très différente de celles rencontrées à Log Baba. En effet, le composé en C_{16} prédomine largement et le phytane est présent en quantités plus importantes que le pristane.

4. Les oléfines :

Comme on l'a vu ci-dessus, la fraction f_1 contient environ 900mg de composés de même R_F que les alcanes sur plaque de silice normale, mais retenus sur plaque de silice imprégnée à 10% de nitrate d'argent. Ces composés sont, selon toute vraisemblance, des oléfines. Les fractions obtenues par chromatographie sur gel de silice imprégné de nitrate d'argent ont été comparées, quant au R_F, à des triterpènes, l'arborène et le squalène. L'étude par chromatographie en phase gazeuse a montré l'absence de ces composés dans les fractions qui étaient susceptibles de les contenir.

Des composés oléfiniques ont été isolés à partir de lignites tchécoslovaques par STREIBL et SORM (1966); ils sont pratiquement absents dans le pétrole. C'est la première fois que de tels composés ont été

isolés à partir d'une roche sédimentaire.

Des oléfines ont été caractérisées dans les extraits de certaines plantes par SORM et al. (1964). MAXWELL et al. (1968) ont examiné les hydrocarbures d'une algue de la famille des Botryococaceae (*Botryococcus braunii*); certains charbons ou sédiments algaires, comme la torbanite, sont composés presque entièrement de microglobules ressemblant à des colonies de Botryococaceae. Or la "fraction hydrocarbures", qui représente 76% du poids sec de cette algue, est constituée par deux composés hautement insaturés en $C_{34}H_{58}$. D'après MATTHES (1968) le schiste bitumineux présente un faciès pétrographique de gyttja* lacustre à algues; les sections jaunes orbiculaires correspondant aux restes d'une algue de la famille des Botryococaceae ont été souvent détectés. Il est dès lors fort possible que certains des composés oléfiniques isolés à partir du schiste de Messel proviennent de la matière organique de ces algues. La comparaison des produits isolés par MAXWELL et al. (1968) et des oléfines extraites du schiste de Messel présenterait certainement un très grand intérêt.

5. Les composés aromatiques :

L'élution de la fraction F_1 sur gel de silice, à l'éther de pétrole, conduit à un certain nombre de fractions, que nous appellerons f_1, f_2, f_3, f_4, f_5. f_1, nous l'avons vu, représente les alcanes et les oléfines. f_2 se révèle peu intéressant en chromatographie en phase gazeuse, car cette fraction est composée d'une multitude de produits. f_3 présente une fluorescence verte, alors que f_4 et f_5 sont bleus à la lumière ultra-violette. Ces trois produits sont cristallisés. On les repurifie par chromatographie en couche mince préparative (élution au mélange éther de pétrole-benzène 9/1). Ils sont alors presque purs en chromatographie en phase gazeuse (3% SE 30) , surtout la fraction f_5. Une plaque analytique sur silice normale avec des composés de référence donne une idée du degré d'aromaticité (figure 46). Les spectres

---

* gyttja = boue noire sapropélique riche en matière organique.

de masse (figure 47) montrent qu'on a probablement à faire à des produits de deshydrogénation partielle de composés triterpéniques.

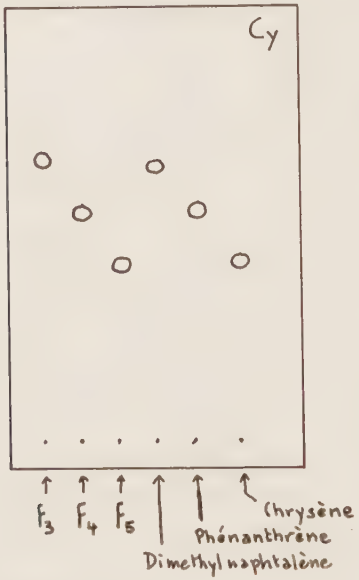
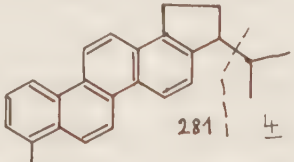


Figure 46

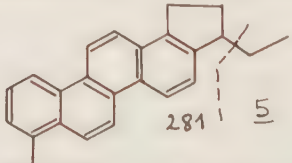
Le spectre ultra violet de f_5 (figure 48) présente de fortes analogies avec celui du chrysène. Le spectre de masse de f_5 indique la présence d'un ion moléculaire important à la masse M = 310 et d'un autre, moins important à M = 324. Un pic très important apparait à m/e = 281 (310 -29 ou bien 324-43).

Il s'agit donc, probablement, là de deux chrysènes, produits de deshydrogénation de composés triterpéniques pentacyclique. La présence dans le schiste bitumineux de Messel de l'alcool triterpénique, isoarborinol, conduit à penser que le produi à masse moléculaire M = 324 pourrait bien être un produit de deshydrogénatic de cet alcool correspondant à la structure suivante4:



$C_{25}H_{24}$ M = 324

Le produit majeur (M = 310) pourrait bien avoir la structure suivante5:



$C_{24}H_{22}$ M = 310

et représenter par exemple un produit de deshydrogénation de la série de l'adiantane, bien qu'aucun nombre de cette série n'ait été isolé jusqu'à présent à partir du schiste bitumineux de Messel.

L'importance du pic à m/e = 281 s'expliquerait d'autant mieux qu'el correspondrait à une rupture benzylique, très favorisée. Il n'a pas été

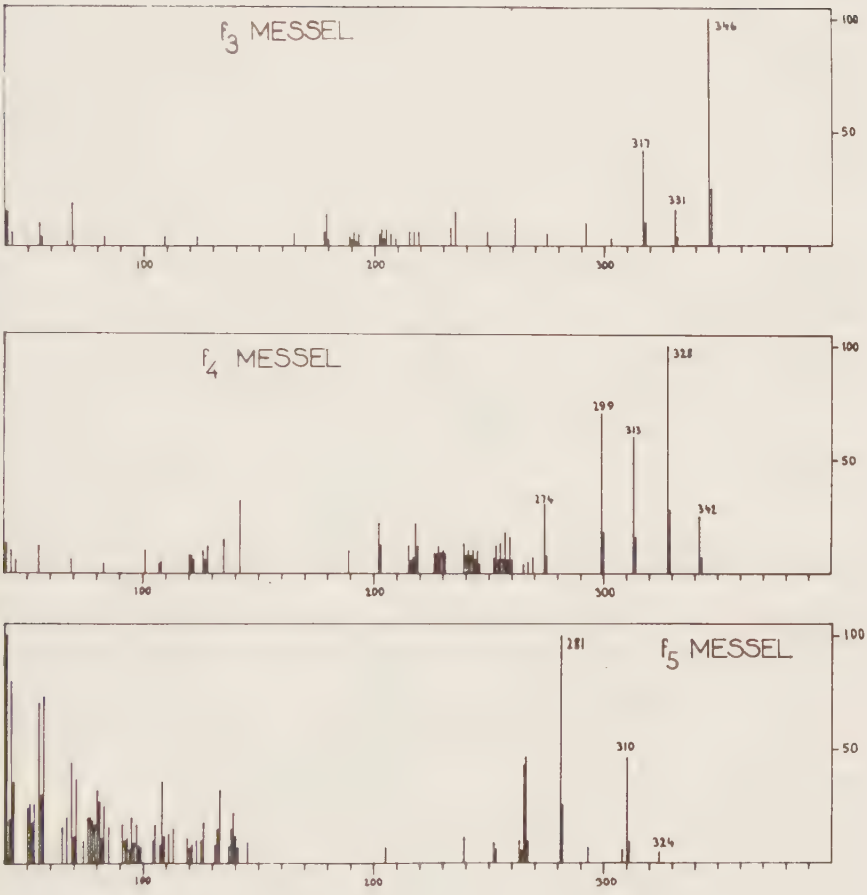


Figure 47: Spectres de masse des composés f_3, f_4 et f_5 de Messel.

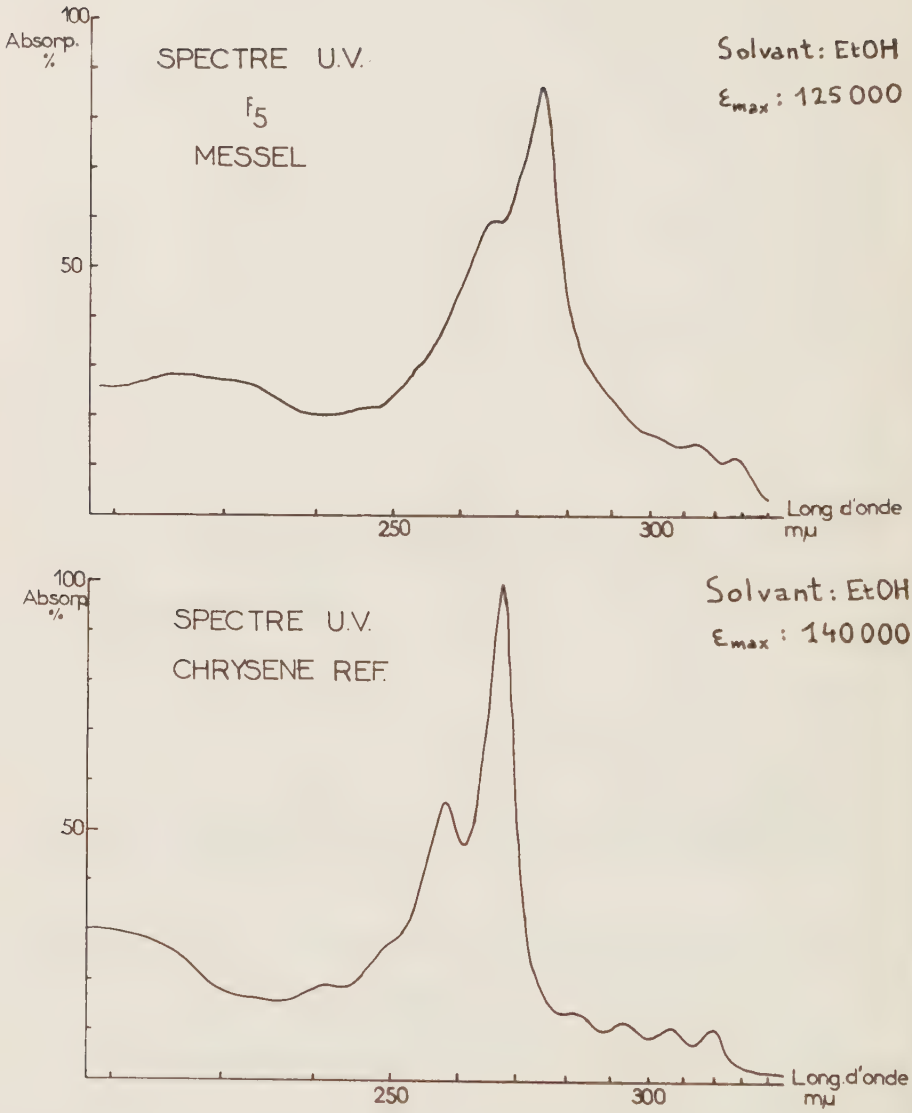
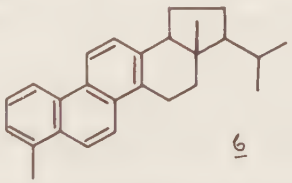


Figure 48: Spectres ultra-violets du composé f_5 et du chrysène.

possible d'obtenir un spectre de résonance magnétique nucléaire de la fraction f_5, à cause de la faible quantité d'échantillon disponible (quelques milligrammes). Un tel spectre aurait pu donner des renseignements très précieux.

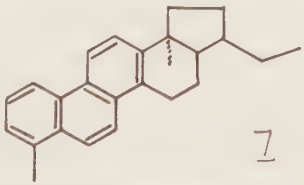
Le spectre de masse de la fraction f_4 indique la présence de pics moléculaires importants à M_1 = 328 (produit majeur) et M_2 = 342, avec des fragmentations importantes à m/e = 313 et m/e = 299 (M_1-15, M_1-29, M_2-43), une impureté apparaissant à m/e = 274. Le pic de masse moléculaire 342 correspond à la formule brute $C_{26}H_{30}$ et pourrait bien représenter un autre produit de deshydrogénation partielle de l'isoarborinol, dont la structure serait :



$C_{26}H_{30}$ M = 342

6

Le pic de masse moléculaire 328 pourrait, d'autre part, correspondre à un autre produit de deshydrogénation partielle de la même série que le pic à M = 310 dans les fractions f_5. Le produit aura, par exemple, la structure suivante :



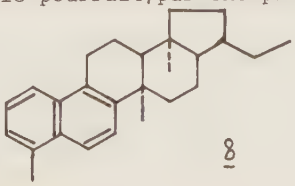
$C_{25}H_{28}$ M = 328

7

si cette série est celle de l'adiantane.

La fraction f_3 présente dans le spectre de masse un pic moléculaire très intense à M = 346 et des fragmentations à M-15 (m/e = 331) et à M-29 (m/e = 317); une impureté plus volatile apparait à M = 292; elle disparait assez rapidement, si on fait quelques spectres successifs. La fraction f_3 pourrait donc bien représenter un produit de deshydrogénation partielle de la même série que les composés à M = 310, dans la fraction f_5 et M = 328, dans la fraction f_4. Elle pourrait, par exemple, correspondre à une structure telle que :

M = 346 $C_{26}H_{34}$



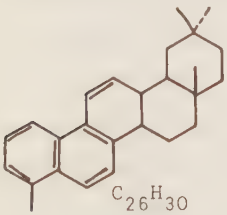
8

s'il s'agit d'un produit de deshydrogénation de la série de l'adiantane.

Bien qu'aucun composé n'ait été caractérisé de façon définitive, la probabilité est, en tout cas, très forte pour que les fractions f_3, f_4 et f_5 représentent des produits de deshydrogénation de deux séries de composés triterpéniques. Il y a de fortes chances que l'une de ces séries (M = 328 et M = 310) soit celle de l'arborane étant donné l'identification de membres de cette série dans l'extrait du schiste bitumineux de Messel; l'autre série (M = 346; M = 328 et M = 310) pourrait bien correspondre à des produits de deshydrogénation de la série de l'adiantane, bien qu'aucun membre de cette série n'ait été isolé à partir du sédiment de Messel jusqu'à présent.

La mise en évidence de produits de deshydrogénation à côté de produits de réduction, dans le même sédiment, illustre bien les réactions d'oxydo-réduction susceptibles de se faire dans le milieu sédimentaire, lors des premiers stades de la diagénèse. Elle montre, d'autre part, que les transferts d'hydrogène dans les sédiments peuvent très bien s'expliquer sans avoir recours à des théories compliquées, la deshydrogénation de certains produits pouvant fournir l'hydrogène nécessaire à la réduction d'autres produits.

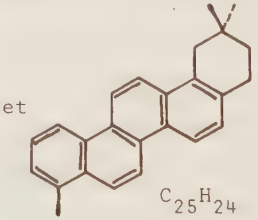
Les produits de deshydrogénation de composés triterpéniques pentacycliques ont été caractérisés dans les lignites tchécoslovaques par JAROLIM et al. (1965). Ils répondent aux structures suivantes :



9

$C_{26}H_{30}$ M = 342

et



10

$C_{25}H_{24}$ M = 324

Le dernier composé a également été isolé à partir d'un pétrole américain par CARRUTHERS et WATKIN (1963).

C'est la première fois, dans le cas du sédiment de Messel, que des composés de deshydrogénation de composés triterpéniques sont isolés

à partir d'une roche sédimentaire.

6. Ethers et esters :

Des fractions quantitativement importantes, éluées avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène (1/1) ont été isolées. Elles présentent un R_F voisin d'esters à longues chaines, mais n'ont pour l'instant pas été analysées en détail. ARPINO (1969) a identifié des esters à longues chaînes dans un schiste bitumineux situé près de Bouxwiller et provenant d'une formation analogue à celle de Messel.

L'isolement de l'alcool triterpénique, l'isoarborinol, a conduit à étudier les fractions chromatographiques présentant un R_F identique aux éthers méthyliques de triterpènes, accompagnant quelquefois les alcanes triterpéniques dans les plantes (NISHIMOTO et al., 1968 ; BRYCE et al., 1967). Pour cela, on disposait des composés de référence suivants: arundoine (éther méthylique du fernenol) et cylindrine (éther méthylique de l'isoarborinol). Aucun de ces deux composés n'est présent dans les fractions correspondantes du schiste de Messel; ceci a été vérifié par chromatographie en phase gazeuse (SE 30 3%).

7. Le kérogène :

Quelques études préliminaires seulement ont été effectuées sur le kérogène du schiste bitumineux de Messel. Ce kérogène a été obtenu par dissolution de la roche avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique (40%) (1/1). Au bout de 24 heures, le résidu a été filtré et bien lavé à l'eau distillée par centrifugation, jusqu'à neutralité de la solution surnageante. Il a ensuite été séché, puis extrait en continu dans un extracteur soxhlet pendant plusieurs jours. Le résidu donne encore après cette extraction une forte coloration, si on le soumet à une extraction aux ultrasons dans des tubes à centrifugeuse. On l'extrait aux ultrasons jusqu'à ce qu'on n'ait plus qu'une légère coloration jaunâtre. Le résidu est ensuite séché. L'analyse élémentaire conduit aux résultats suivants : 60% C, 7% H, 1,5% N, 1% résidu minéral. La faiblesse du résidu minéral montre que la dissolution acide est complète dans les conditions utilisées.

Le fort pourcentage d'oxygène, qu'on peut déduire par différence, indique un kérogène très peu évolué, donc intéressant pour des expériences de maturation. A titre de comparaison, le kérogène du Green River Shale contient 66% C, 8% H, 0,7% N (BURLINGAME et SIMONEIT, 1969).

Quelques essais de chauffage, portant sur deux grammes de kérogène, ont été effectués. Les expériences ont eu lieu à 200°C pendant 40 heures et ont été répétées. Les alcanes formés lors du chauffage (3mg) ont été séparés par chromatographie en couche mince préparative sur silice normale et silice imprégnée de nitrate d'argent. Une plaque analytique, sur silice imprégnée au nitrate d'argent, sur le mélange ayant le même R_F sur plaque de silice normale que les alcanes, a révélé la présence d'un certain nombre de composés oléfiniques qui n'ont pas été caractérisés . Les chromatogrammes des alcanes totaux et des alcanes ramifiés et cycliques ont été représentés sur la figure 49 . Les distributions sont tout à fait différentes des alcanes extraits du sédiment non chauffé. En effet, alors que, dans le sédiment non chauffé, les n-alcanes apparaissent surtout dans la région allant de n-C_{23} à n-C_{33} avec une très forte prédominance impaire, les alcanes obtenus par chauffage du kérogène présentent des concentrations plus ou moins égales de n-C_{15} à n-C_{33} avec une légère prédominance des composés à nombre de carbone impair. Les alcanes ramifiés et cycliques comprennent presque uniquement des composés isoprénoïdes (C_{15}, C_{16} fortement prédominant, C_{18}, C_{19}, C_{20}); la distribution de ces derniers est très analogue à celle que l'on trouve dans le sédiment non chauffé, avec un peu moins de composé en C_{20}. Nous reviendrons sur ces composés dans le chapitre suivant.

Des essais de chauffage sur le sédiment extrait, mais non traité au mélange HF/HCl, conduisent à des résultats analogues. Des essais sur du kérogène saponifié (10% KOH dans du méthanol, 10 h sous reflux) ont été effectués en vue de voir, si la rupture d'éventuelles fonctions esters (accessibles par saponification) dans le kérogène

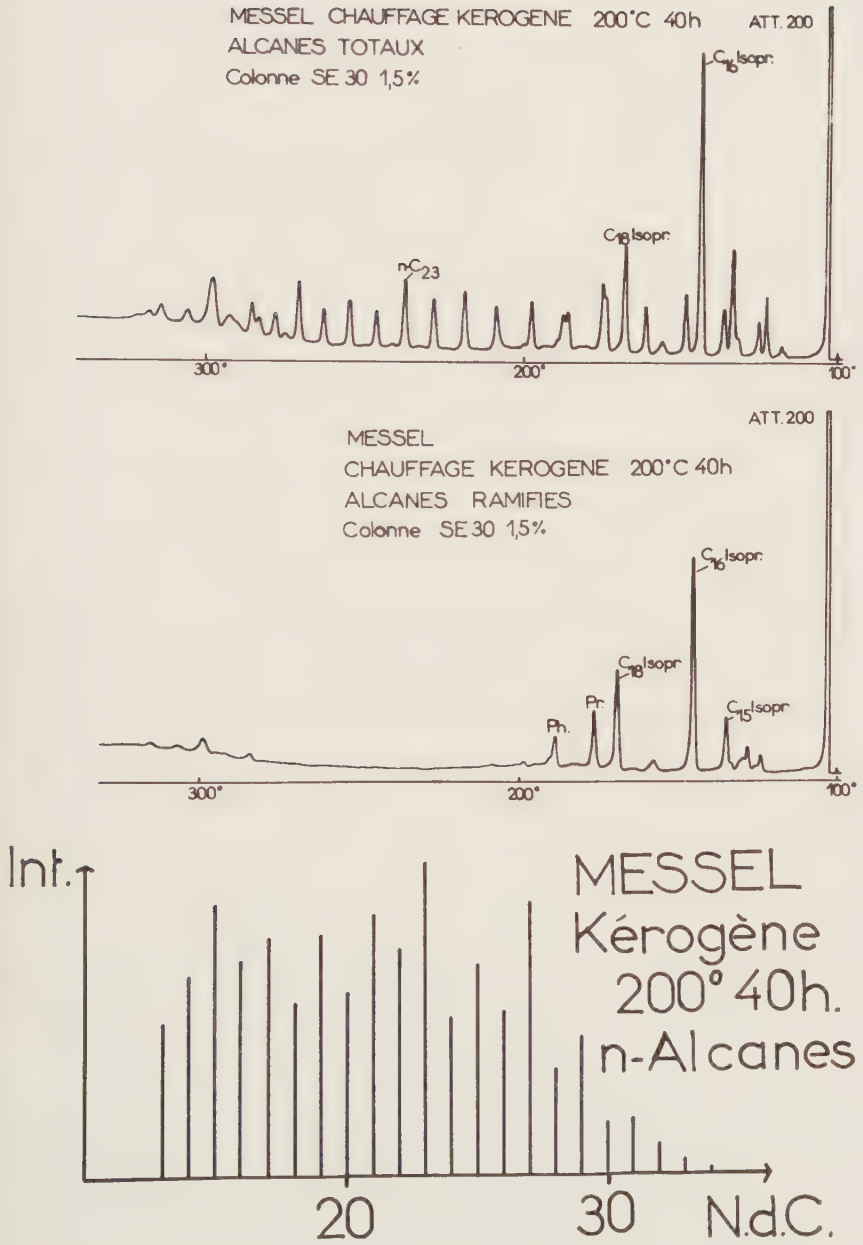


Figure 49: Chromatogramme en phase gazeuse des alcanes obtenus par chauffage du kérogène du schiste bitumineux de Messel.

jouait un rôle lors des essais de chauffage. Il semble que ceci ne soit pas le cas, car la composition des alcanes isolés est très senblable à celle obtenue à partir du kérogène non saponifié.

Nous avons donc montré qu'un chauffage très modéré (200°C) et de très faible durée (40 h) pouvait donner lieu à la formation d'alcanes, aussi bien normaux qu'isoprénoïdes. La formation d'alcanes normaux avait déjà été montrée par les études de WELTE (1965) à partir du schiste de Messel préalablement extrait aux solvants; mais l'étude s'était limitée à ces composés. DOUGLAS et al. (1966) ont obtenu par chauffage du Green River Shale préalablement extrait, des alcanes normaux, des isoprénoïdes et des alcènes à longues chaînes. BURLINGAME et SIMONEIT (1969), procédant à des oxydations à l'acide chromique du kérogène de la même roche, sont arrivés à volatiliser la totalité du carbone organique au bout de 48 h. Ils ont obtenu des acides à longues chaînes, des acides isoprénoïdes, ainsi que quelques céto-acides et quelques acides aromatiques, et ont contribué ainsi à l'élucidation de la structure du kérogène de ce schiste, qui serait constitué par une matrice polymère contenant des chaînes saturées et quelques noyaux aromatiques et hétéroatomes, avec de longues chaînes latérales isoprénoïdes et normales. D'après les premiers résultats obtenus par chauffage le kérogène du schiste bitumineux de Messel pourrait bien présenter une structure analogue.

CONCLUSION

Les résultats, que nous avons obtenus sur la matière organique du schiste bitumineux de Messel, montrent bien, par la distribution des alcanes, la présence d'oléfines, celle de cétones et d'alcools polycycliques sensibles aux conditions du milieu, que nous avons à faire à un sédiment peu évolué ayant connu une diagénèse très douce. Il semble qu'on ait eu, surtout, des phénomènes d'oxydo-réduction dans les premiers stades de la diagénèse; c'est en tout cas, ce que laisse supposer la présence de composés aromatiques et celle, probable, de composés polycycliques saturés, aussi bien que la corrélation certaine entre les alcools et les cétones.

C'est la première fois que des oléfines et des cétones et des

alcools triterpéniques ont été isolés à partir d'une roche sédimentaire L'identification de composés comme l'isoarborinol et l'arborinone, spécifiques jusqu'à ce jour de plantes tropicales, plantes qui constituent la grosse majorité de la flore fossile de Messel, laisse entrevoir la possibilité d'une approche paléoécologique par l'étude des composés organiques de certaines roches.

Le chauffage modéré du kérogène conduit à des oléfines, des alcanes à longues chaînes et des composés isoprénoïdes.

REFERENCES

- ARPINO P., 1969, Résultats non publiés.
- BARTON, D.H.R., CARRUTHERS W. et OVERTON K.H., 1956, J. Chem. Soc., 1956, 788.
- BRYCE T.A., EGLINTON G., HAMILTON R.J., MARTIN-SMITH M. et SVERAMANIAN G. 1967, Phytochemistry, 6, 727.
- BURLINGAME A.L., HAUG P., BELSKY T. et CALVIN M., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 54, 1406.
- BURLINGAME A.L. et SIMONEIT B.R., 1969, Nature, 222, 741.
- CARRUTHERS W. et WATKIN D.A.M., 1963, Chem. and Industr., 1963, 1433.
- DOUGLAS A.G., EGLINTON G. et HENDERSON W., 1966, dans Advances in Organic Geochemistry, 1966 par G.D. Hobson et G.C. Speers, Pergamon Press.
- ENGELHARDT H., 1922, Abh. Hessischen Geol. Landesanstalt, 7, 17.
- HENDERSON W., WOLLRAB V. et EGLINTON G., 1968, Chem. Comm., 710.
- HILLS I.R. et WHITEHEAD E.V., 1966, Nature, 209, 977.
- HILLS I.R., WHITEHEAD E.V., ANDERS D.E., CUMMINS J.J. et ROBINSON W.E. 1966, Chem. Comm., 752.
- HILLS I.R., SMITH G.W. et WHITEHEAD E.V., 1968, Nature, 219, 243.
- HUI W.H. et LAM C.N., 1965, Phytochemistry, 4, 333.
- IMMEL W., 1960, Thèse, Darmstadt.
- JAROLIM V., STREIBL M., HORAK M., HEJNO K. et SORM F., 1958, Chem. and

Industr., 1142.

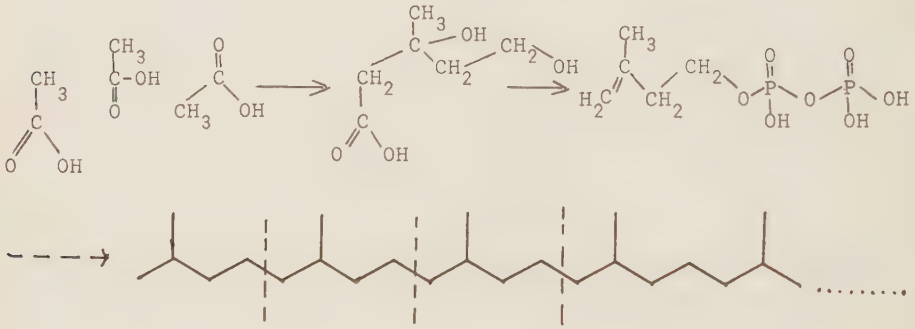
- JAROLIM V., HEJNO K., HEMMERT F. et SORM F., 1965, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 30, 873.
- KARRER W., 1958, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, Birkhäuser Verlag.
- KENNARD O., DI SANSEVERINO L.Q., VORBRUGGEN H. et DJERASSI C., 1965, Tetrahedron Letters, 3433.
- MATTHES G., 1956, Jahres Ber. Mitt. Oberrhein. Geol. Ver., 38, 11.
- MATTHES G., 1968, Colloque Eocène, Paris 1968.
- MAXWELL J.R., DOUGLAS A.G., EGLINTON G., et Mc CORMICK A., 1968, Phytochemistry, 7, 2157.
- NISHIMOTO K., ITO M., NATORI S. et OHMOTO T., 1968, Tetrahedron, 24, 735.
- PAKRASHI S.C., ROY S.K., BHATTACHARYYA J., 1964, J. Indian Chem. Soc., 41, 651.
- SITTLER C., 1968, Colloque Eocène, Paris, 1968.
- SORM F., WOLLRAB V., JAROLIMEK P. et STREIBL M., 1964, Chem. and Industr. 1833.
- STREIBL M. et SORM F., 1965, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 31, 1585.
- TOBIEN H., 1955, dans Neue Beiträge zur Kenntnis der Mineral- und Gesteinswelt des Odenwaldes (Vereinigung Freunde Mineral og. und geol., Rossdorf b. Darmstadt, 1955), p.87.
- VORBRUGGEN H., PAKRASHI S.C. et DJERASSI C., 1963, Annalen Chem., 688, 57.
- WELTE D.H., 1965, Geol. Rundschau, 55, 131.

CHAPITRE IV

COMPOSES ISOPRENOIDES DANS LES SEDIMENTS

COMPOSES ISOPRENOIDES DANS LES SEDIMENTS

Les chaînes isoprénoïdes résultent, dans les organismes vivants, de la polymérisation de l'isopentenylpyrophosphate, lui-même formé à partir d'unités acétates en passant par un composé en C_6, l'acide mévalonique. Cette polymérisation, enzymatiquement contrôlée, conduit, par addition tête - queue, à des composés en C_{10}, C_{15}, C_{20}.... avec une ramification méthyle sur chaque cinquième carbone :



Il sera surtout question, dans ce chapitre, des composés isoprénoïdes acycliques saturés. Ces composés ont été isolés à partir de nombreuses sources géologiques. Ils ont été considérés comme des marqueurs biologiques, la plupart du temps à juste titre, bien qu'une formation abiotique de chaînes isoprénoïdes longues ne puisse plus être totalement exclue (Mc CARTHY et CALVIN, 1967 a).

DEAN et WHITEHEAD (1961), ainsi que BENDORAITIS et al. (1962) ont identifié le pristane (Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane) et le phytane (Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane) dans des pétroles iraniens et américains. BENDORAITIS et al. (1963) ont noté la présence d'une série de composés isoprénoïdes, allant du Triméthyl-2,6,10 undecane au Tétraméthyl-2,6,10,14 heptadecane, exception faite du composé en C_{17} (Triméthyl-2,6,10 tétradécane). Certaines de leurs identifications ne sont pourtant pas définitves. Par la suite, le pristane et le phytane

ont été isolés à partir d'un grand nombre de bruts pétroliers et leurs proportions relatives ont souvent été utilisées comme indices de corrélation entre différents bruts. On peut certainement considérer une prédominance marquée de ces deux hydrocarbures, dans les fractions ramifiées, comme un indice d'origine biologique.

KOCHLOEFL et al. (1963) ont isolé un certain nombre de composés isoprénoïdes à partir d'un lignite (Trimethyl-2,6,10 undécane, Triméthyl-2,6,10 dodécane, Triméthyl-2,6,10 tridécane, Triméthyl-2,6,10 pentadécane, Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane). Leurs caractérisations sont basées essentiellement sur les spectres infra-rouges et de résonance magnétique nucléaire.

La première caractérisation de composés isoprénoïdes dans un sédiment a été effectuée sur le Green River Shale par CUMMINS et ROBINSON (1964), qui ont isolé une série d'alcanes allant du farnésane (C_{15}) au phytane (C_{20}), exception faite du composé en C_{17} (Triméthyl 2,6,10 tétradécane). Ces alcanes représentent 3,4% de l'extrait total de la roche au benzène. EGLINTON et al. (1964), puis JOHNS et al. (1966) ont isolé des composés isoprénoïdes à partir d'un certain nombre de sédiments, d'âges divers, allant jusqu'au Précambrien. Les résultats sur les roches précambriennes ont été confirmés par les études de ORO et NOONER (1967) et VERCAEMER (1968). Dans tous les cas ces produits sont des composés majeurs des "fractions alcanes ramifiés et cycliques".

Le composé isoprénoïde en C_{17} a été détecté à l'état de trace dans l'Antrim Shale du Michigan (265 Millions d'années) par Mc CARTHY et CALVIN (1967b).

GÖHRING etal. (1967) ont identifié une série de composés isoprénoïdes légers, allant de C_9 à C_{14}, dans un schiste bitumineux marin italien d'âge crétacé.

MURPHY et al. (1967) ont trouvé du carotane, composé qui comporte une longue chaîne isoprénoïde, dans le Green River Shale. Par chauffage du kérogène de cette même roche, DOUGLAS et al. (1966b) ont obtenu du

pristane et du phytane.

Un certain nombre d'acides isoprénoïdes ont été caractérisés dans le pétrole et la matière organique sédimentaire. CASON et GRAHAM (1965) ont isolé les acides suivants à partir d'un pétrole californien: triméthyl 2,6,10 hendécanoïque (C_{14}), triméthyl 2,6,10 dodécanoïque (C_{15}), tétraméthyl 2,6,10,14 pentadécanoïque (C_{19}) et tétraméthyl 3,7,11,15 hexadécanoïque (C_{20}). Les acides isoprénoïdes entre C_{14} et C_{21}, le composé en C_{18} excepté, ont été identifiés dans le Green River Shale, où ils sont des composés majeurs dans la fraction des acides libres (EGLINTON et al., 1966; DOUGLAS et al., 1966b). HAUG et al. (1967) ont isolé à partir de la même roche, les acides isoprénoïdes en C_9 et C_{10}. BURLINGAME et SIMONEIT (1968a) ont montré que la plus grande partie de ces acides apparaissait, dans le Green River Shale, sous forme de sels (de calcium probablement). Par oxydation du kérogène de cette roche à l'acide chromique, BURLINGAME et SIMONEIT (1968b) ont obtenu des acides isoprénoïdes allant de C_{15} à C_{21}, le composé en C_{18} excepté. BLUMER et COOPER (1967) ont isolé les acides isoprénoïdes en C_{16}, C_{19} et C_{20} à partir d'un certain nombre de sédiments récents.

SEVER et PARKER (1968) ont identifié le dihydrophytol dans la plupart des sédiments récents qu'ils ont étudiés, ainsi que dans quelques sédiments anciens.

1) Résultats :

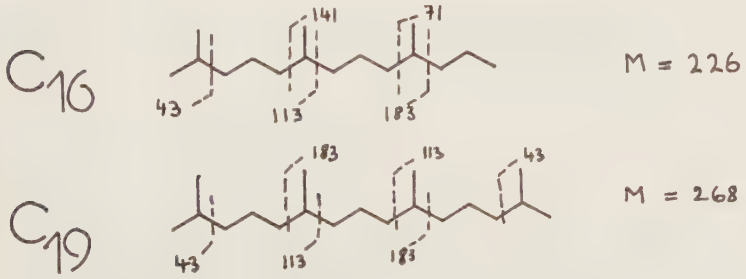
1,1) Les sédiments de Log Baba :

Comme on l'a déjà vu dans le chapitre sur le bassin de Douala, les composés isoprénoïdes entre C_{15} et C_{21} sont présents tout au long de la série. Ils ont d'ailleurs été utilisés comme indices de corrélation, leurs proportions relatives variant peu d'une couche à l'autre. Cette possibilité avait déjà été suggérée par DEAN et WHITEHEAD (1963), ainsi que par WELTE (1967). Ce n'est que dans les couches inférieures que la concentration des composés plus légers (C_{16} et C_{18}) augmente à cause de l'importance des phénomènes de craquage (figures 23-26).

La prédominance très forte du pristane, par rapport aux autres composés isoprénoïdes, semble indiquer une origine marine de la matière organique; ce composé est en effet un constituant important du zooplancton (BLUMER, 1963).

L'identification des composés a été faite par comparaison avec les produits de référence préparés au laboratoire, basée soit sur la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires seule, soit sur la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires et la spectrométrie de masse. Les composés à identifier ont presque toujours été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative (3% SE 30). Les colonnes capillaires utilisées étaient garnies de APIEZON L ou de POLYSEV (45m; 0,25 mm Ø).

L'étude faite sur l'échantillon 103-31 a été choisie pour illustrer la façon d'opérer et les résultats obtenus. La figure 50 représente le chromatogramme en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques de l'échantillon 103-31, et les séparations qui ont été effectuées. Les spectres de masse des composés isoprénoïdes de référence (C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{21}) et des composés obtenus (B, D,E,F,G) par la séparation précédente ont été représentés sur les figures 51 à 55 . Les composés isoprénoïdes présentent des fragmentations caractéristiques en spectrométrie de masse.



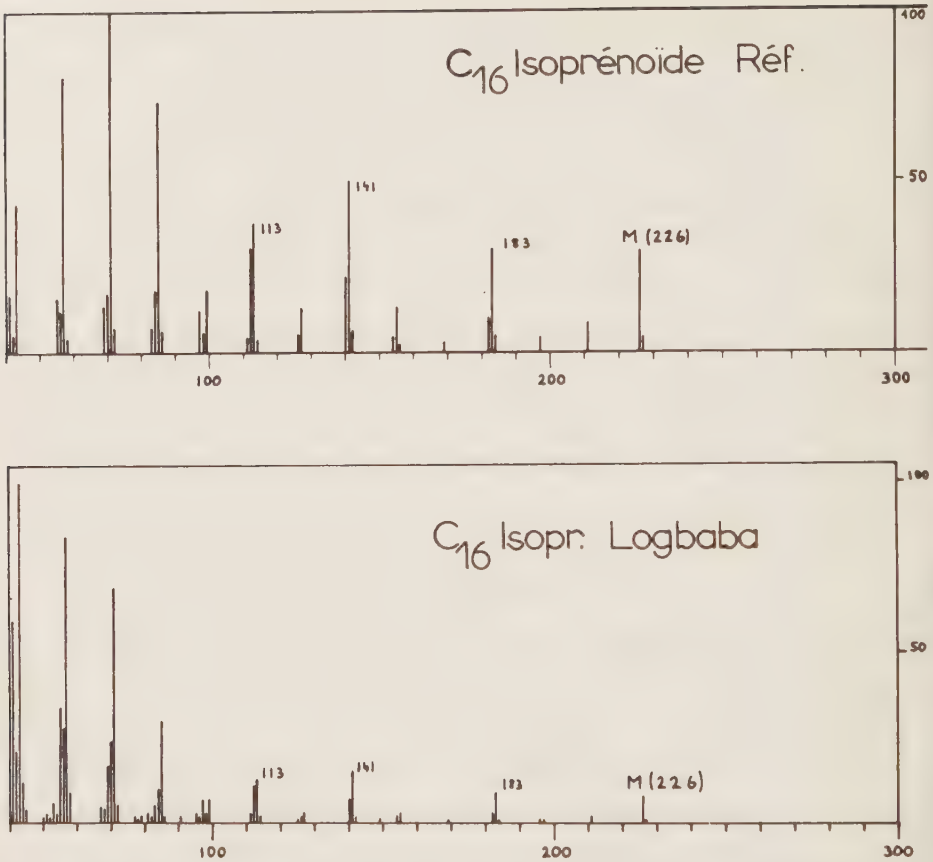


Figure 51: Spectres de masse du composé isoprénoïde en C_{16} de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

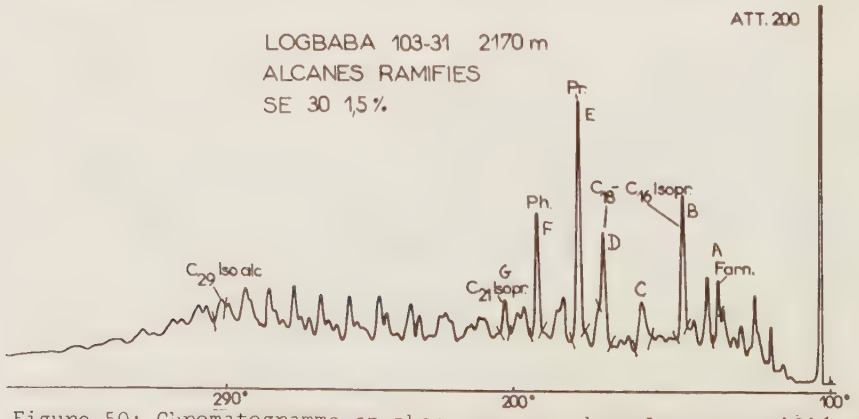


Figure 50: Chromatogramme en phase gazeuse des alcanes ramifiés et cycliques de l'échantillon 103-31 de Log baba.

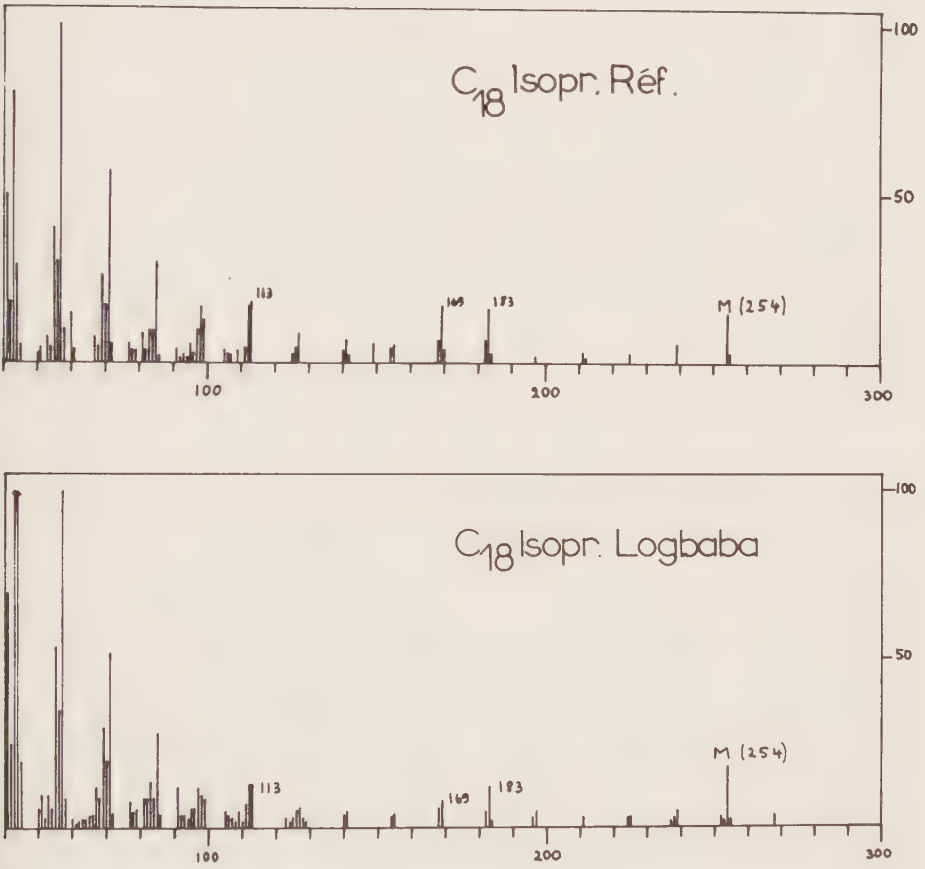


Figure 52: Spectres de masse du composé isoprénoïde en C_{18} de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

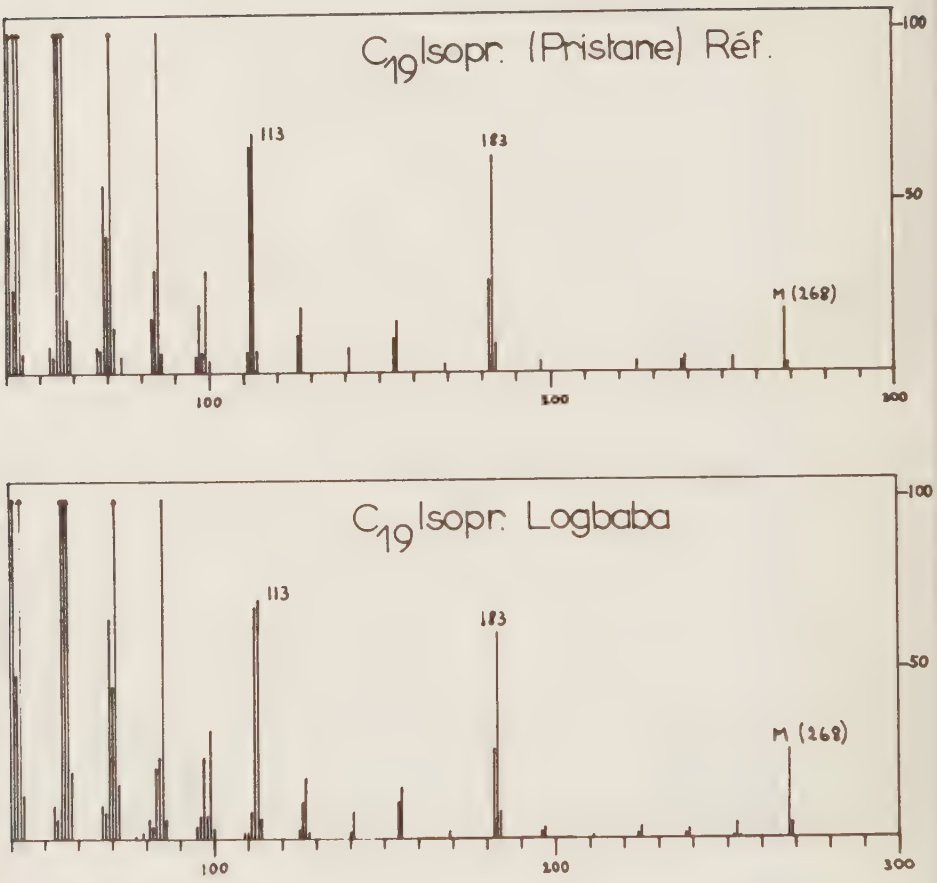


Figure 53: Spectres de masse du composé isoprénoïde en C_{19} de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

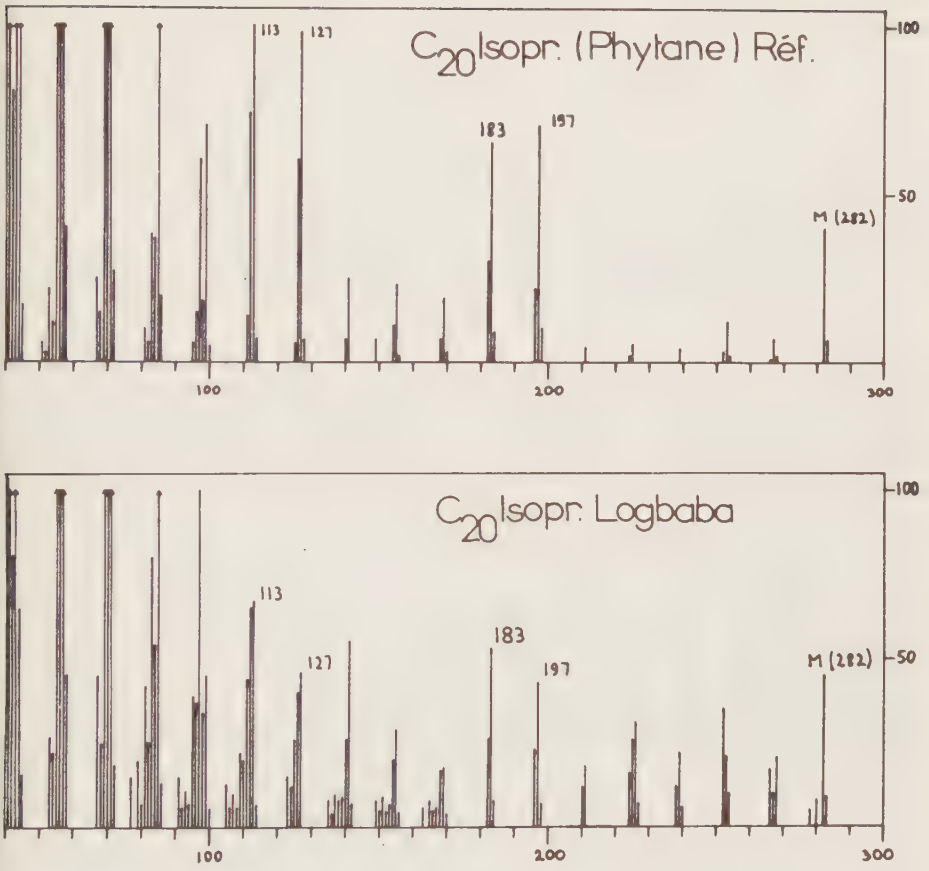


Figure 54: Spectres de masse du composé isoprénoïde en C_{20} de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

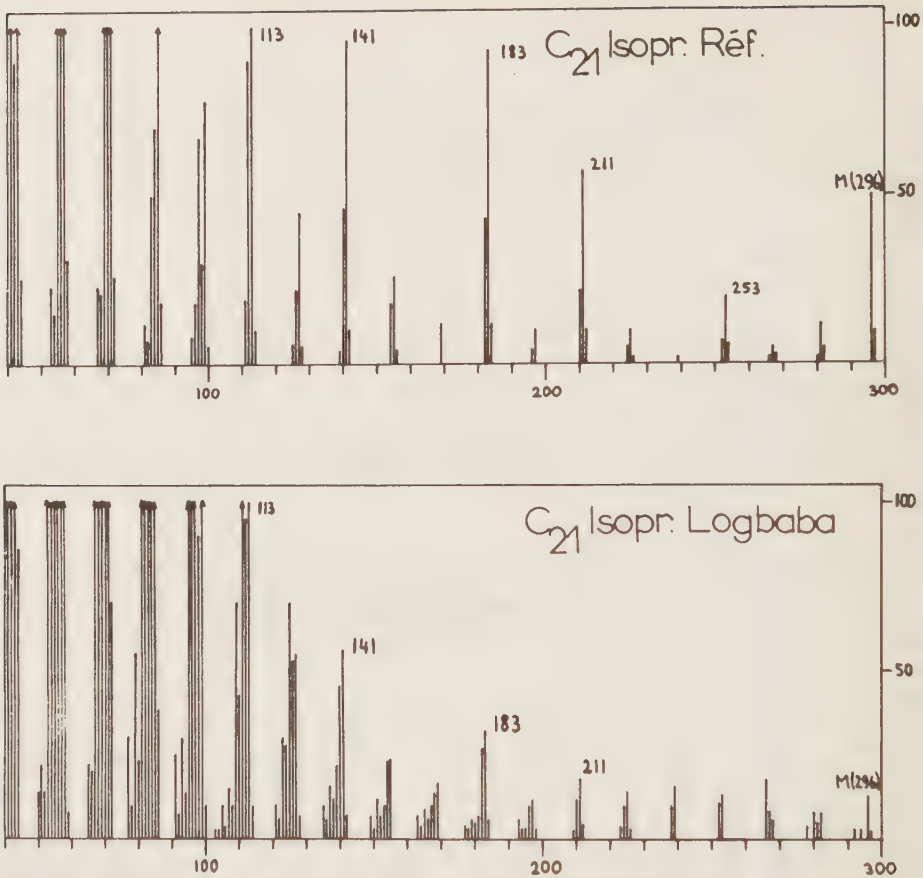


Figure 55: Spectres de masse du composé isoprénoïde en C_{21} de l'échantillon 103-31 et du produit de référence.

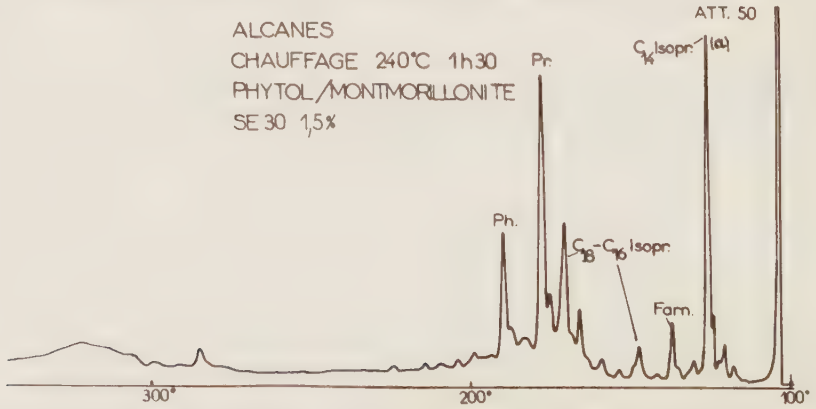


Figure 57: Chromatogramme en phase gazeuse des alcanes obtenus par chauffage du phytol sur montmorillonite.

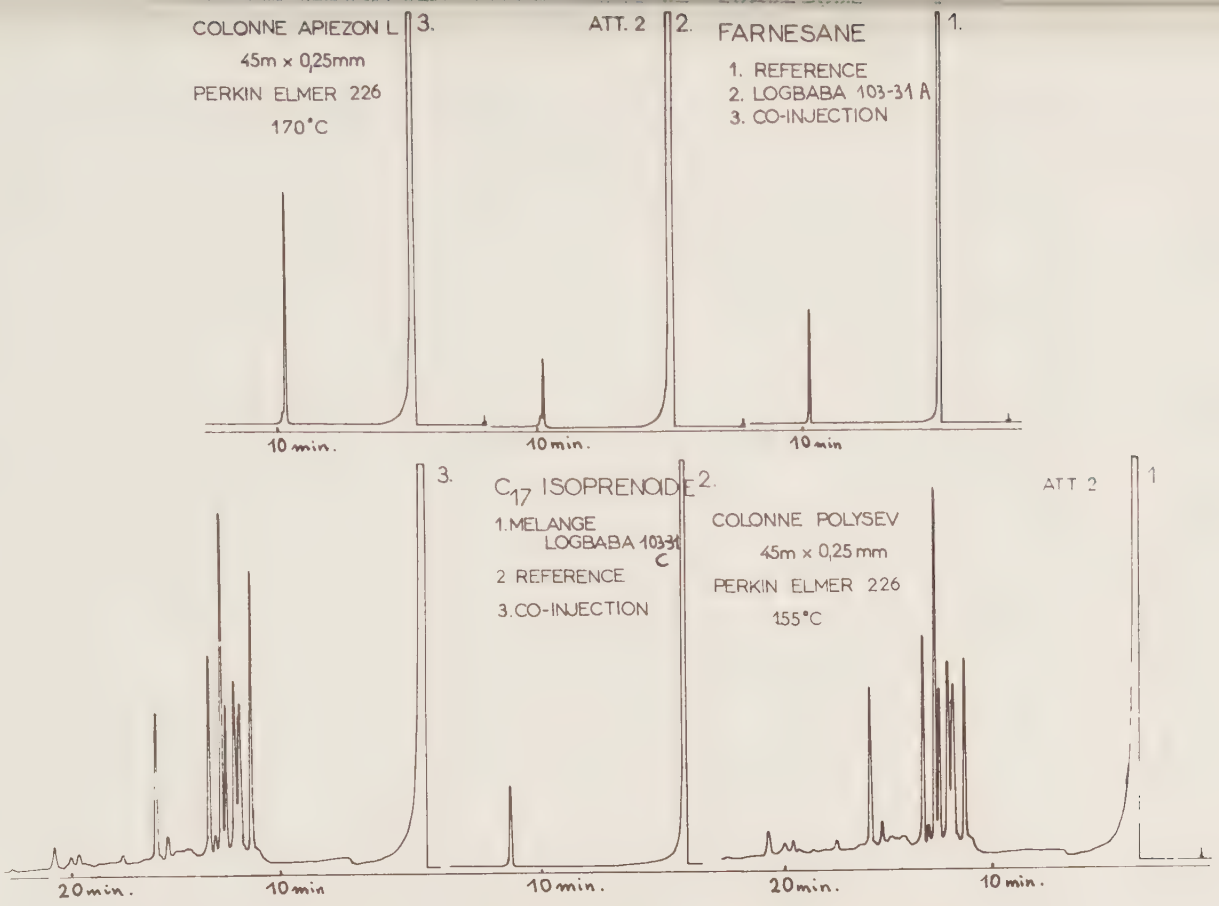
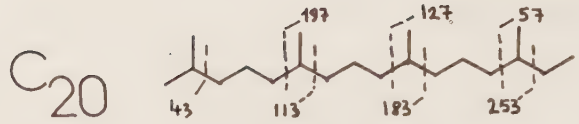


Figure 56: Identification du farnésane et du composé isoprénoïde en C_{17} par la technique de coinjection sur colonnes capillaires.



Le spectre du composé B est pratiquement identique à celui du composé isoprénoïde en C_{16}; celui de E à celui du composé isoprénoïde en C_{19} (pristane). Le spectre de D est identique à celui du composé isoprénoïde en C_{18} avec, pourtant, quelques impuretés plus lourdes (m/e = 268). Dans le spectre du composé F apparaissent quelques impuretés plus légères que le phytane (m/e =252,268), mais les deux spectres sont très analogues. Le composé G, enfin, présente un spectre analogue au composé isoprénoïde en C_{21} avec, toutefois, l'apparition d'impuretés plus légères à m/e =282,266.

Mc CARTHY et CALVIN (1967b) ont étudié divers isomères du pristane en spectrométrie de masse. Certains de ces isomères présentent des spectres très analogues, de sorte qu'il est souvent difficile d'assigner une structure définitive aux composés extraits de roches sur la base unique de la spectrométrie de masse, car les composés sont très difficiles à purifier et contiennent en général quelques impuretés. Un complément extrêmement utile à ce genre d'étude est la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution sur colonnes capillaires.

On admet en général que deux produits sont identiques, si leurs temps de rétention coincident sur deux colonnes capillaires à phase liquide différente. C'est ainsi que le composé A a été identifié avec le farnésane (figure 56). Le composé C se révèle être un mélange complexe (figure 56). Le premier pic important élué coincide avec le composé isoprénoïde en C_{17}, comme le montre nettement la technique de coinjection (figure 56), où tous les pics gardent à peu près la même hauteur et, seul, le premier pic se trouve amplifié. Ce fait apparait très nettement sur les deux colonnes et est parfaitement reproductible. La

même technique a eté utilisée pour la confirmation des résultats obtenus par spectrométrie de masse sur les composés B, D, E, F et G.
Ces composés sont donc bien identiques aux composés isoprénoïdes en C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20} et C_{21} respectivement.

1,2) Le schiste bitumineux de Messel :

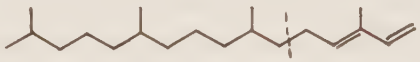
Les alcanes totaux et ramifiés et cycliques sont représentés sur la figure 45 . Ce sont surtout les composés normaux qui prédominent. Dans le chromatogramme des alcanes ramifiés et cycliques apparaissent néanmoins les pics caractéristiques des composés isoprénoïdes acycliques. Les composés isoprénoïdes en C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19} et C_{20} ont été caractérisés sur la base de la coincidence des temps de rétention sur deux colonnes capillaires à phase liquide différente (APIEZON L et POLYSEV). Les composés en C_{17} et C_{21}, si présents, le sont à l'état de traces. Le phytane est présent en concentrations plus importantes que le pristane; le composé en C_{16} est, de loin, le composé isoprénoïde le plus important. Cette distribution est donc tout à fait différente de celle des sédiments de Log Baba, où la prédominance du pristane était très forte.

1,3.) Composés obtenus par chauffage du kérogène de Messel :

Le kérogène de Messel chauffé à 200°C pendant 40 heures sous vide et sous azote fournit des alcanes extractibles. La figure 49 montre les chromatogrammes des alcanes totaux et des alcanes ramifiés et cycliques. Les composés les plus importants, qui se sont formés, sont justement les alcanes isoprénoïdes, le composé en C_{16} étant largement prédominant. D'ailleurs, il n'y a pratiquement que ces composés dans la fraction alcane ramifiée et cyclique. Les composés isoprénoïdes en C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19} et C_{20} ont été identifiés par coinjection sur deux colonnes capillaires (APIEZON L et Polysev).

1,4.) Composés obtenus par chauffage du phytol sur montmorillonite :

100mg de phytol pur sur plaque ont été chauffés sur 1g de montmorillonite, en ampoule scellée sous vide et sous azote, pendant 1h30 à 240°C. 70% du phytol ont été transformés pendant ce temps. Par chromato-

graphie préparative sur plaque de nitrate d'argent, on obtient 15mg d'alcanes constitués pour la plus grande partie de composés isoprénoïdes (figure 57). Des oléfines sont également présentes. Les composés saturés en C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19} et C_{20} ont été caractérisés par coinjection sur colonnes capillaires (APIEZON L et POLYSEV). Le premier pic important (a) du chromatogramme n'a pas été identifié, mais il pourrait bien s'agir, d'après le temps de rétention, de l'isoprénoïde en C_{14} (Triméthyl-2,6,10 undecane); on s'attendrait en effet à un tel composé par rupture allylique du phytadiène  composé de deshydratation probable du phytol.

2) Discussion et origine :

2,1) Précurseurs possibles :

Des alcanes isoprénoïdes ont été isolés à partir de sources biologiques diverses.

Le farnésane a été trouvé dans des résines de Dipterocarpus (OURISSON et PESNELLE, 1964). Le pristane a été identifié dans le fruit de l'anis par BRIESKORN et ZIMMERMANN (1965). Ce sont les seuls cas d'isolement de composés isoprénoïdes acycliques saturés dans le domaine végétal. Les composés isoprénoïdes polyinsaturés sont, par contre bien connus (farnésène, squalène, carotènes etc...) (DOUGLAS et EGLINTON, 1966).

Le pristane a été isolé à partir du suint (MOLD et al., 1963), ainsi que de quelques autres sources animales terrestres (AVIGAN et al., 1967). Il est également présent en quantités importantes dans le zooplancton (BLUMER et al., 1963, 1964) et dans les huiles de poissons (hareng, requin...) et de baleines (HALLGREN et LARSSON, 1963; LAMBERTSEN et HOLMAN, 1963; BLUMER, 1967). A côté du pristane, on trouve dans le zooplancton de faibles quantités de phytadiènes (C_{20}) et de monooléfines en C_{19}, les zamènes (BLUMER et THOMAS, 1965a et b). Tous ces composés dérivent probablement de l'altération métabolique de la chaîne latérale de la chlorophylle (figure 58).

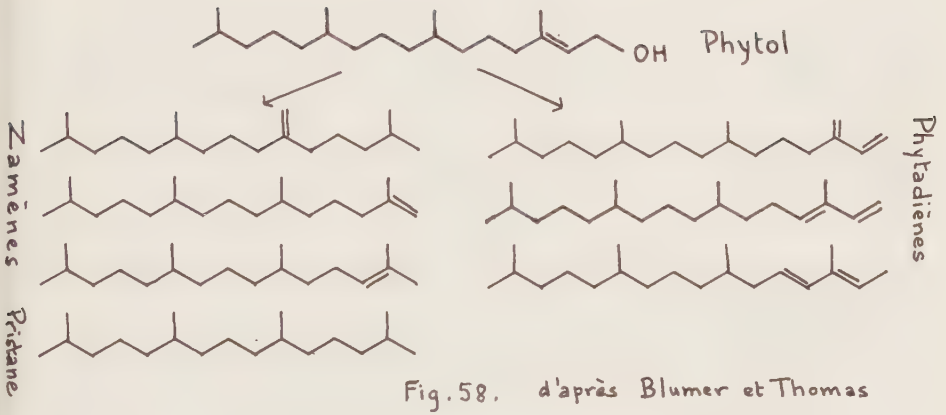


Fig. 58. d'après Blumer et Thomas 1965 a et b .

Des traces de pristane ont été trouvées dans les algues marines (CLARK et BLUMER, 1967; HAN et al., 1968). Des traces de phytane ont été détectées dans une algue verte et des bactéries non photosynthétiques (HAN et al., 1968), mais ce composé est relativement rare dans la vie marine; sa présence dans des animaux terrestres a été démontrée par AVIGAN et al. (1967).

KATES et al. (1965) ont montré que la bactérie halophile *Halobacterium cutirubrum* contenait un phospholipide avec deux longues chaines phytaniques (figure 59).

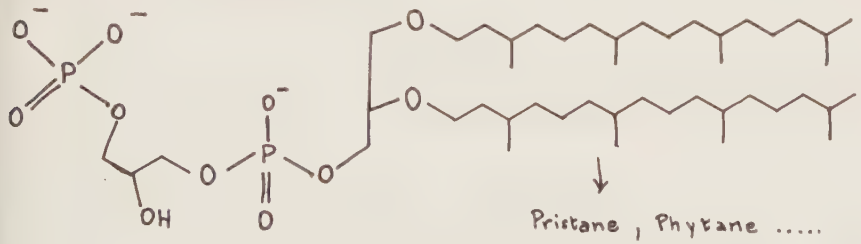


Fig. 59 d'après Kates et al. 1965

La chlorophylle est probablement la molécule la plus répandue contenant une chaîne isoprénoïde. (figure 60).

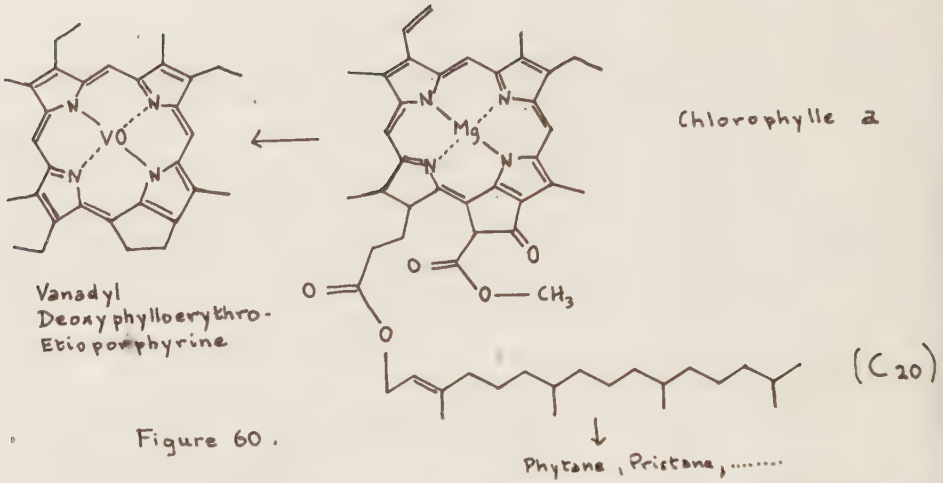


Figure 60.

Les acides phytaniques et norphytaniques ont été isolés à partir d'un certain nombre de sources animales, comme le beurre, le sang de boeuf (EGLINTON et al., 1966 pour références).

2,2) Formation des composés isoprénoïdes dans les échantillons géologiques :

Les composés isoprénoïdes saturés, qui ont fait l'objet de cette étude, peuvent avoir été apportés dans le sédiment sous cette forme; en effet, le pristane présent dans le zooplancton et autres animaux marins pourrait expliquer en partie la prédominance de ce composé noté dans certaines roches sédimentaires marines, comme celles de Log Baba, alors que, dans des sédiments lacustres, comme le Green River Shale ou le schiste bitumineux de Messel, le phytane est présent en quantités plus importantes.

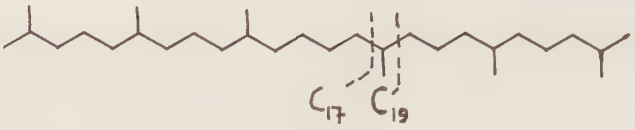
Mais les composés isoprénoïdes peuvent également être le résultat de transformations diagénétiques. En effet, BLUMER et SNYDER (1965) n'ont trouvé que du pristane et pas de phytane dans deux sédiments récents. On peut envisager, dans certains cas, une dégradation des chaînes latérales du phospholipide isolé par KATES et al. (1965); une telle dégradation pourrait conduire à des composés isoprénoïdes, mais les bactéries en question sont spécifiques de milieux très salins, alors que les composés isoprénoïdes sont présents dans la plupart des sédiments. Mc LEAN et al.

(1968) ont, d'autre part, montré, par l'étude des diastéréoisomères des acides isoprénoïdes du Green River Shale, que ces composés étaient probablement dérivés de la chlorophylle.

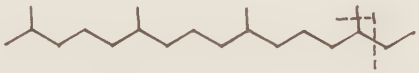
BAYLISS (1968) a montré qu'il se formait du pristane et du phytane par hydrogénolyse de la chlorophylle. Le chauffage de phytol sur montmorillonite, qui a été effectué au cours de notre étude, a montré que des composés isoprénoïdes saturés pouvaient être formés en quantités appréciables, l'hydrogène servant à ces réductions étant fourni par la deshydrogénation d'autres molécules. Le phytane est probablement formé dans les sédiments à partir de phytol, soit par hydrogénation et hydrogénolyse directes, soit par deshydratation en phytadiènes suivie d'hydrogénation. La réduction du phytol en dihydrophytol identifié dans un certain nombre de sédiments (SEVER et PARKER, 1968), suivie d'oxydation en acide phytanique et de décarboxylation conduirait au pristane. On peut penser que, dans les phytadiènes ou les phytènes formés, il peut y avoir coupure à l'endroit des doubles liaisons et qu'une réduction ultérieure pourrait alors conduire aux alcanes. Il ne faut pas oublier, d'autre part, que les acides isoprénoïdes présents dans les roches peuvent, par simple décarboxylation, conduire aux mêmes alcanes.

Pour deux composés cependant, le cas se présente de façon un peu différente, ce sont les composés en C_{17} et en C_{21}. Le composé en C_{17} est, en général, absent dans la matière organique sédimentaire, ou alors présent en très faibles quantités. L'étude des composés isoprénoïdes dans les sédiments du Log Baba a montré que le composé était absent dans les couches supérieures, mais présent à l'état de trace à partir de 2200m de profondeur. Il s'agit donc d'un composé formé dans un stade de diagénèse déjà relativement avancé. Mc CARTHY et CALVIN (1967b) ont envisagé la possibilité d'un précurseur comme le squalane; mais ils ne sont pas arrivés à détecter dans l'Antrim Shale, schiste marin à partir duquel ils avaient isolé le composé isoprénoïde en C_{19}, le triméthyl-2,6,10 hexadécane, qu'on serait en droit d'attendre avec

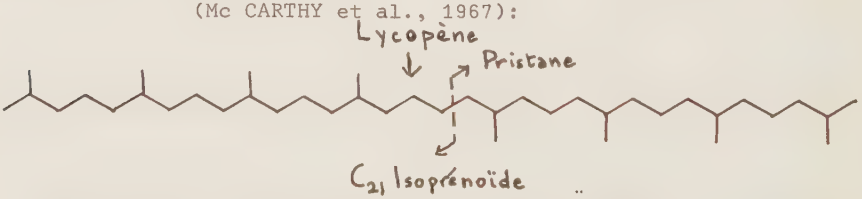
le composé isoprénoïde en C_{17}, si ce dernier provenait d'un craquage du squalane.



Il est plus probable, que le composé en C_{17} provienne d'un craquage du phytane ou du pristane; on voit que cela nécessite deux coupures de liaisons carbone-carbone, ce qui rend sa formation peu probable et



explique les faibles teneurs présentes dans les roches. La présence du composé en C_{21} (tétraméthyl-2,6,10,14 heptadécane) pourrait s'expliquer en considérant un précurseur comme le lycopène, isoprénoïde en C_{40} (Mc CARTHY et al., 1967):



Les composés isoprénoïdes légers trouvés par GOHRING et al. (1967) dans des pétroles et un schiste bitumineux marin italien sont certainement des produits de craquage.

Il est certain que le kérogène lui-même constitue, en quelque sorte, une réserve de chaînes isoprénoïdes. DOUGLAS et al. (1966) ont obtenu du pristane et du phytane par chauffage du kérogène du Green River Shale en atmosphère inerte; BAYLISS (1968) a identifié les mêmes composés dans les produits d'hydrogénolyse du même kérogène.

Le chauffage, en atmosphère inerte, du kérogène du schiste bitumineux de Messel, effectué lors de la présente étude, a conduit à côté d'une série d'alcanes normaux, surtout à des composés isoprénoïdes avec prédominance très forte du composé en C_{16}.

Or, ces composés sont présents en faibles teneurs, et sensiblement dans les mêmes proportions, dans l'extrait de la roche non traitée thermiquement. BURLINGAME et SIMONEIT (1969), lors de leurs études sur l'oxydation à l'acide chromique du kérogène du Green River Shale, ont montré que c'étaient surtout des acides isoprénoïdes, qui se formaient lors des premières phases de l'oxydation avec une prédominance très forte du composé en C_{16}. On peut donc se demander, si, dans les sédiments un peu évolués, les composés isoprénoïdes ne sont pas, pour la plus grande partie, des produits de diagénèse formés lors de l'enfouissement.

On voit donc que la formation des composés isoprénoïdes et leurs proportions relatives peuvent dépendre de plusieurs facteurs:

- la contribution à la matière organique sédimentaire d'organismes contenant des composés isoprénoïdes;
- les phénomènes d'oxydo-réduction ayant lieu dans le milieu de dépôt et lors de la diagénèse;
- la façon dont les composés sont liés dans le kérogène peut jouer un rôle important dans le craquage de ce dernier;
- le craquage des composés isoprénoïdes présents dans la roche.

Il est certain que, dans les sédiments récents, les deux premiers facteurs sont les plus importants. La prédominance très nette de pristane observée dans des sédiments marins (JOHNS et al., 1966; VERCAEMER, 1968; sédiments de Log Baba) peut provenir d'une contribution de zooplancton lors de la déposition, mais il est également possible que les conditions oxydo-réductrices régnant dans certains sédiments marins soient responsables de la prédominance de pristane. Dans les sédiments plus évolués, le troisième facteur semble jouer un rôle très important, comme l'ont montré les expériences de maturation du kérogène du schiste bitumineux de Messel et du Green River Shale. BROOKS et SHAW (1968b) ont constaté que certains kérogènes présentaient une forte analogie avec la sporopollenine, qui est un composant des parois cellulaires de pollens et de spores. Cette sporopollenine est un polymère

à base de caroténoïdes et d'esters caroténoïdes (BROOKS et SHAW, 1968a), qui conduit par dégradation oxydante à des composés analogues à ceux qu'on obtient par dégradation du kérogène. Cette constatation pourrait contribuer à élucider dans une certaine mesure l'origine des chaînes isoprénoïdes dans le kérogène. Mais le problème n'est, sans doute, pas aussi simple; un certain nombre d'autres molécules sont certainement incorporées dans le kérogène, soit sous forme d'inclusion, soit sous forme chimiquement liée.

Les hydrocarbures isoprénoïdes acycliques saturés trouvés dans les sédiments sont, très probablement, le résultat métabolique ou diagénétique de produits naturels contenant des chaînes isoprénoïdes, comme la chlorophylle.

Dans les sédiments Log baba, les composés isoprénoïdes en C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20} et C_{21} prédominent largement dans les fractions d'alcanes ramifiés. Leurs proportions relatives, assez constantes sur toute la série jusqu'à l'apparition des réactions de craquage, peuvent être considérées comme une preuve supplémentaire d'homogénéité de la série. La prédominance très forte du pristane résulte très probablement du caractère marin assez franc de ces sédiments. La présence à l'état de traces du composé en C_{17} à partir d'une certaine profondeur confirme l'hypothèse, selon laquelle ce composé serait dû au craquage peu favorisé de composés à chaîne plus longue.

Le schiste bitumineux de Messel contient les composés isoprénoïdes en C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19} et C_{20}. Le composé en C_{16} prédomine et le phytane est présent, dans ce sédiment lacustre, en concentrations supérieures au pristane. Le kérogène de ce schiste, chauffé à faible température, fournit une fraction d'alcanes ramifiés, où n'apparaissent pratiquement que les composés isoprénoïdes. La forme sous laquelle les composés sont liés au kérogène n'est pas encore élucidée.

L'obtention de composés isoprénoïdes saturés, à côté de composés fortement insaturés, par chauffage modéré de phytol sur montmorillonite, illustre, une fois de plus, les phénomènes d'oxydo-réduction susceptibles de se faire dans le milieu sédimentaire.

REFERENCES.—

AVIGAN J., MILNE G.W.A. et HIGHET R.J., 1967, Biochem. Biophys. Acta, 144, 127.

BAYLISS G., 1968, presented at the American Chemical Society National Meeting, San Francisco, California.

BENDORAITIS J.G., BROWN B.L. et HEPNER L.S., 1962, Anal. Chem., 34, 49.

BENDORAITIS J.G., BROWN B.L. et HEPNER L.S., 1963, Proceedings Sixth World Petroleum Congress, Francfort, Section V, paper 15, p.1.

BLUMER M., MULLIN M.M. et THOMAS D.W., 1963, Science, 140, 974.

BLUMER M., MULLIN M.M. et THOMAS D.W., 1964, Helgol. Wiss. Meeresunters., 10, 187.

BLUMER M., 1967, Science, 156, 390.

BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965a, Science, 147, 1148.

BLUMER M. et THOMAS D.W., 1965b, Science, 148, 370.

BLUMER M. et SNYDER W.D., 1965, Science, 150, 1588.

BLUMER M. et COOPER W.J., 1967, Science, 158, 1463.

BRIESKORN C.H. et ZIMMERMANN K., 1965, Experientia, 21, 385.

BROOKS J. et SHAW G., 1968a, Nature, 219, 532.

BROOKS J. et SHAW G., 1968b, Nature, 220, 678.

BURLINGAME A.L., et SIMONEIT B.R., 1968a, Nature, 218, 252.

BURLINGAME A.L., et SIMONEIT B.R., 1968b, Science, 160, 531.

BURLINGAME A.L., et SIMONEIT B.R., 1969, Nature, 222, 741.

CASON J. et GRAHAM D.W., 1965, Tetrahedron, 21, 471.

CLARK R.C. et BLUMER M., 1967, Limnology and Oceanography, 12, 79.

CUMMINS et ROBINSON, 1964, Journ. Chem. Eng. Data, 9, 304.

DEAN R.A. et WHITEHEAD E.V., 1961, Tetrahedron Letters, 21, 768.

DEAN R.A. et WHITEHEAD E.V., 1963, Proceedings Sixth World Petroleum Congress, Francfort, Section V, Paper 9, p. 261.

DOUGLAS A.G. et EGLINTON G., 1966, dans Comparative Phytochemistry, par T. Swain, p. 57, Academic Press.

DOUGLAS A.G., DOURAGHI-ZADEH K., EGLINTON G., MAXWELL J.R., et RAMSAY J.N., 1966a, dans Advances in Organic Geochemistry, 1966, par G.D. Hobson et G.C. Speers, Pergamon Press.

DOUGLAS A.G., EGLINTON G. et HENDERSON W., 1966b, dans Advances in Organic Geochemistry, 1966, par G.D. Hobson et G.C. Speers, Pergamon Press.

EGLINTON G., SCOTT P.M., BELSKY T., BURLINGAME A.L. et CALVIN M., 1964, Science, 145, 263.

EGLINTON G., DOUGLAS A.G., MAXWELL J.R., RAMSAY J.N. et STALLBERG-STENHAGEN S., 1966, Science, 153, 1133.

GÖHRING K.E.H., SCHENK P.A. et ENGELHARDT E.D., 1967, Nature, 215, 503.

HALLGREN B. et LARSSON S., 1963, Acta Chem. Scand., 17, 543.

HAN J., Mc CARTHY E.D., VAN HOEVEN W., CALVIN M. et BRADLEY W.H., 1968, Proc. Nat. Acad. Sci., 59, 29.

HAUG P., SCHNOES H.K. et BURLINGAME A.L., 1967, Science, 158, 772.

JOHNS R.B., BELSKY T. , Mc CARTHY E.D., BURLINGAME A.L., HAUG P., SCHNOES H.K., RICHTER W. et CALVIN M., 1966, Geochim. et Cosmochim. Acta, 30, 1191.

KATES M., VENGOYAN L.S. et SASTRY P.S., 1965, Biochim. Biophys. Acta, 98, 252.

KOCHLOEFL K., SCHNEIDER P. , RERICHA R. et BAZANT V., 1963, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 28, 3362.

LAMBERTSEN B. et HOLMAN R.T., 1963, Acta Chem. Scand., 17, 281.

Mc CARTHY E.D. et CALVIN M., 1967a, Nature, 216, 642.

Mc CARTHY E.D. et CALVIN M., 1967b, Tetrahedron, 23, 2609.

Mc CARTHY E.D., VAN HOEVEN W. et CALVIN M., 1967, Tetrahedron Letters, 45, 4437.

Mc LEAN I., EGLINTON G., DOURAGHI-ZADEH K., ACKMAN R.G., et HOOPER S.N., 1968, Nature, 218, 1019.

MOLD J.D., STEVENS R.K., MEANS R.E. et RUTH J.M., 1963, Nature, 199, 283.

MURPHY, Sister M.T.J., Mc CORMICK A. et EGLINTON G., 1967, Science, 157, 1040.

ORO J. et NOONER D.W., 1967, Nature, 213, 1082.

OURISSON G. et PESNELLE P., 1964, Résultats non publiés.

SEVER J. et PARKËR P.L., 1968, Abstract Ann. Geol. Soc. Amer. and Ass. Soc. Meeting, Mexico, 1968.

VERCAEMER M., 1968, Résultats non publiés.

WELTE D.H., 1967, Erdöl une Kohle, 20, 65.

CONCLUSION GENERALE

Le travail, qui a fait l'objet de cette thèse, a permis d'éclairer un certain nombre de points fondamentaux.

L'étude des alcanes, dans la série de Log Baba, a mis en évidence le rôle primordial de la température dans la genèse d'hydrocarbures normaux et ramifiés, lors de la diagénèse de la matière organique sédimentaire dans une série argileuse homogène. L'effet de l'augmentation de température se traduit par un accroissement sensible du rapport hydrocarbures saturés/Carbone organique total avec la profondeur.

Le kérogène et la matière organique soluble de la roche se comportent, lors de la genèse, comme un "réservoir" d'hydrocarbures.

La genèse est suivie relativement rapidement par un craquage des hydrocarbures aux plus grandes profondeurs. Ce craquage semble se faire sous l'effet combiné de la température et de l'action catalytique des minéraux argileux présents. Il pourrait bien représenter un facteur limitatif supplémentaire de la formation de gisements de pétrole.

Les hypothèses de genèse et de craquage ont été confirmées par des essais de maturation thermique au laboratoire.

Les processus de migration produisent un enrichissement important de l'huile, contenue dans une lentille gréseuse, en hydrocarbures saturés par rapport à l'extrait des roches avoisinantes. Ces alcanes sont, d'autre part, moins riches en composés lourds que les alcanes des roches. Ces résulats font penser à un processus chromatographique.

Ce genre d'étude peut certainement être très utile au point de vue de l'exploration; comme les bassins sont en général très différents dans leur complexité, une collaboration très étroite entre le géologue et le chimiste s'impose.

L'étude de la matière organique dans le schiste bitumineux de Messel, qui est un sédiment très peu évolué, a permis de mettre en évidence les transformations chimiques, qui se font dans les premiers stades de la diagénèse. L'isolement d'alcools et de cétones triterpéniques, de com-

posés oléfiniques, très sensibles aux conditions réductrices, oxydantes et thermiques du milieu, montre que de tels composés peuvent, dans des sites bien protégés et au cours d'une diagénèse douce, subsister pendant des millions d'années sans subir de transformations notables. Les réactions mises en évidence sont surtout des réactions d'oxydo-réduction: hydrogénation, deshydrogénation, équilibres alcools-cétones. Le kérogène est un "réservoir" de longues chaînes droites et isoprénoïdes.

Les composés isoprénoïdes ont été étudiés dans les sédiments de Log Baba et de Messel. Ils sont en grande partie des produits de diagénèse formés à partir du kérogène par craquage ou à partir de la matière organique soluble par réactions d'oxydo-réduction. Certains peuvent aussi entrer dans le sédiment tels quels. Les composés isoprénoïdes peuvent être utilisés comme facteurs de corrélation, car leur composition relative est fortement dépendante du milieu de dépôt.

Un certain nombre de problèmes se posent à la fin d'une telle étude.

Si on commence maintenant à avoir une idée du rôle et de la structure des kérogènes, il est certain que ce n'est que par une connaissance plus approfondie de cette structure, qu'on arrivera à une meilleure compréhension des phénomènes de genèse; il faudrait également délimiter les rôles respectifs du kérogène et de la matière organique soluble dans cette genèse.

L'action catalytique des minéraux argileux dans les phénomènes de craquage est encore relativement mal comprise.

Une corrélation entre acides et alcanes semble évidente dans le milieu sédimentaire, mais il faudrait étudier l'évolution parallèle de ces composés dans des séries géologiques et au cours d'expériences de maturation thermique.

On peut se demander, pour quelles raisons des composés aussi sensibles que ceux extraits du schiste bitumineux de Messel sont restés intacts pendant des périodes géologiques (cinquante millions d'années).

Il s'agit de savoir, comment se place la matière organique par rapport à la matière minérale dans les sédiments. Dans quelle mesure les transformations subies par la matière organique et par la matière minérale, notamment les argiles, sous l'influence des facteurs thermodynamiques sont-elles liées ?

Une étude enfin, comme celle entreprise sur les sédiments de Log baba ne peut représenter qu'un premier pas; elle nécessite d'être largement complétée par celle d'autres bassins, de contexte géologique divers.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	3
I. LE PETROLE : Origine et accumulation.	5
1) Origine biologique du pétrole	6
2) La matière organique sédimentaire	9
2,1) La nature du milieu	10
a) Généralités	10
b) Problèmes lithologiques	11
2,2) Les sédiments récents et anciens	12
a) Formation du kérogène	12
b) Les hydrocarbures	13
c) Les acides	15
3) Corrélation entre sédiments récents, anciens et pétroles	16
3,1) L'action bactérienne	16
3,2) Les phénomènes radioactifs	16
3,3) Les phénomènes catalytiques	17
3,4) Temps, température, pression	18
4) Les phénomènes de migration	20
4,1) La migration primaire	21
4,2) La migration secondaire	22
CONCLUSION	23
TABLEAU RECAPITULATIF.	24
II. LES COMPOSES BIOLOGIQUES : leur évolution dans les conditions géologiques. Problèmes de l'origine de la vie.	25
1) Processus biologiques récents et anciens	26
2) Les molécules biologiques dans les conditions géologiques. La notion de marqueur biologique.	29
2,1) Réactions mises en jeu dans les conditions géologiques.	29

pages

2,2) La notion de marqueur biologique 33

3) Les problèmes de l'origine de la vie sur terre 34

3,1) Les expériences "d'atmosphère primitive" 34

3,2) Les roches précambriennes 35

III. LES ECHANTILLONS EXTRA-TERRESTRES. 38

1) La matière organique météoritique 38

2) La validité des résultats obtenus 38

REFERENCES 41

LES PROBLEMES ETUDIES

Chapitre 1 :

METHODES ET PARTIE EXPERIMENTALE 47

- Sources de contaminations courantes 48
- Généralités 49
- Solvants et produits 50
- Traitement des roches 51
- Extraction 51
- Chromatographie sur colonne 51
- Désulfuration 52
- Chromatographie en couche mince 53
- Tamis moléculaires 53
- Chromatographie en phase gazeuse analytique 54
- Chromatographie en phase gazeuse préparative 55
- Spectrométrie 56
- Spectrométrie de masse 56
- Chauffage en ampoules 56
- Expériences de contrôle 57
- Préparation des composés isoprénoïdes (C_{15} à C_{21}) 57

pages

- Acétylations 60
- Préparation de l'arborinone 60
- Préparation de l'arborène 61
- Préparation de l'arborane 61

REFERENCES 63

Chapitre 2 :

ETUDE DE LA DIAGENESE DANS UNE SERIE SEDIMENTAIRE EPAISSE (Log Baba, Cameroun) 65

I. Etudes antérieures 66

II. Données géologiques 69

III. Résultats et discussions 74

1) Courbes générales 75

1,1) Teneurs en alcanes dans les couches supérieures 75

1,2) Variations dues à l'enfouissement 79

1,3) Le rôle des argiles 84

2) Analyse qualitative des alcanes 85

2,1) Généralités 85

2,2) Les alcanes dans les couches supérieures 98

2,3) Les alcanes en dessous de 1200m 100

3) Expériences de maturation thermique au laboratoire 103

4) L'analyse des huiles 109

CONCLUSION 115

REFERENCES 118

Chapitre 3 :

ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SCHISTE BITUMINEUX DE MESSEL 121

Introduction 122

pages

1) Les alcools 123

2) Les composés cétoniques 130

3) Les alcanes 134

4) Les oléfines 136

5) Les composés aromatiques 137

6) Ethers et esters 143

7) Le kérogène 143

CONCLUSIONS 146

REFERENCES 147

Chapitre 4 :

COMPOSES ISOPRENOIDES DANS LES SEDIMENTS. 149

Introduction. 150

1) Résultats 152

1,1) Les sédiments de Log baba 152

1,2) Le schiste bitumineux de Messel 161

1,3) Composés obtenus par chauffage du kérogène de Messel 161

1,4) Composés obtenus par chauffage du phytol sur montmorillonite 161

2) Discussion et origine 162

2,1) Précurseurs possibles 162

2,2) Formation des composés isoprénoïdes dans les échantillons géologiques 164

CONCLUSION 168

REFERENCES 170

CONCLUSION GENERALE. 173

Strasbourg, le 26 septembre 1969
Le Président du Jury,
G. MILLOT

VU et Permis d'imprimer
Strasbourg, le 13 octobre 1969
Le Doyen,
J.H. VIVIEN